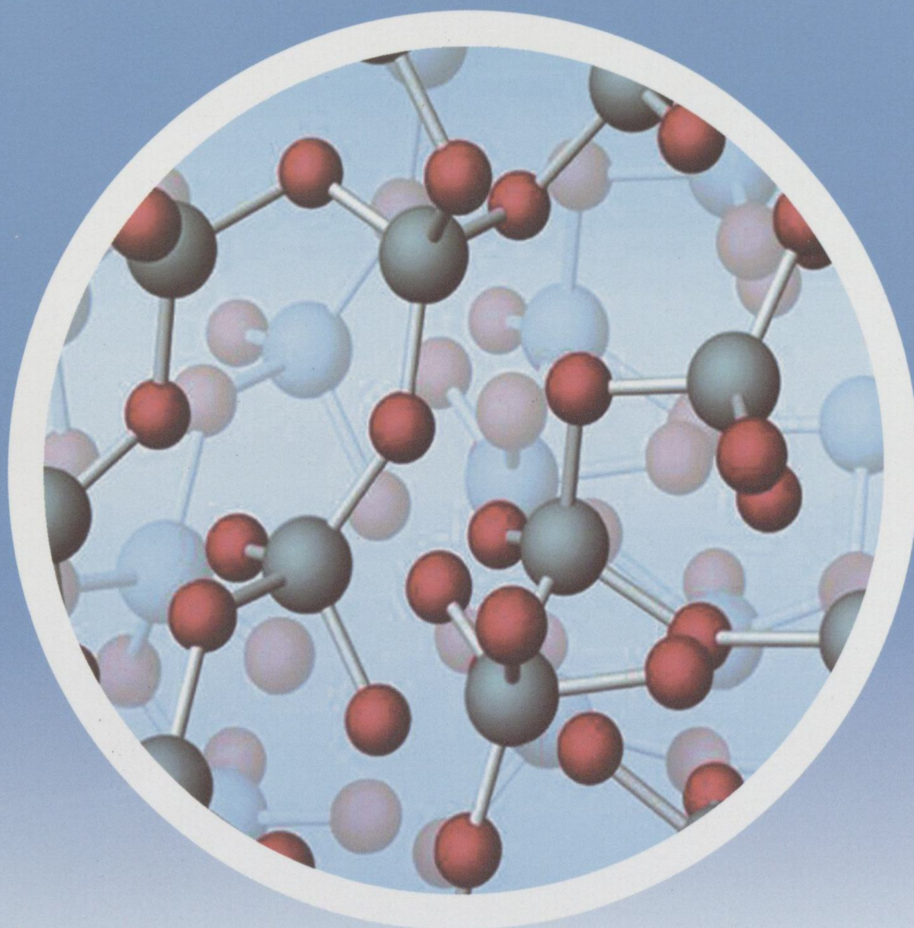
TS. NGUYỄN KHANH

HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

(Tái bản lần thứ hai)





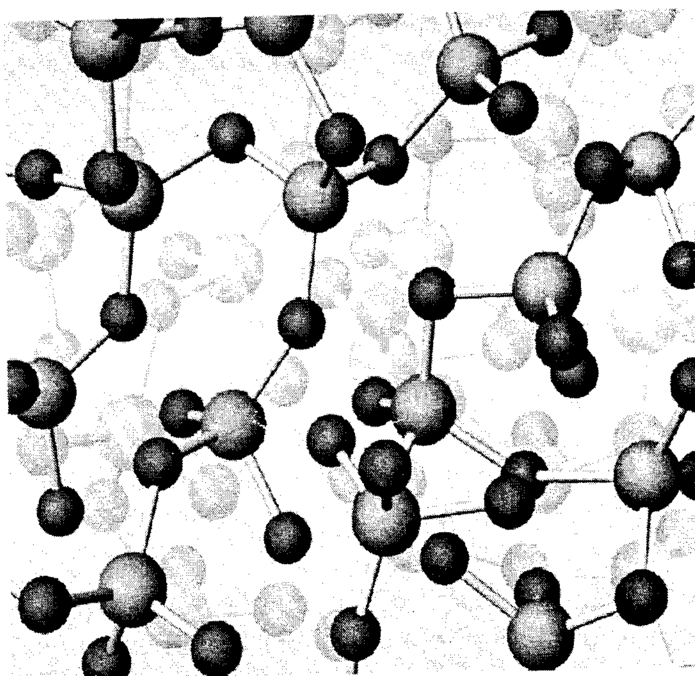
NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

TS. NGUYỄN KHANH

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

(DÙNG CHO CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC KỸ THUẬT)

Tái bản lần thứ hai có sửa chữa và bổ sung



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

Mã số: 47–2010/CXB/614–01/BKHN

Đôi lời cùng bạn đọc cho lần xuất bản thứ ba

Trong lần tái bản này, chúng tôi có cập nhật các tài liệu mới để sửa chữa một số nội dung hoặc trình bày lại một số chỗ cho gọn và rõ hơn. Đặc biệt các câu hỏi và bài tập để sinh viên có thể tự kiểm tra kiến thức đã học cùng với đáp số hoặc lời giải được trình bày trong cuốn ***Bài tập hoá học đại cương***, được xuất bản đồng thời với cuốn sách lý thuyết này.

Chúng tôi xin chân thành cám ơn các ý kiến đóng góp quý báu của các đồng nghiệp và sinh viên sau hai lần xuất bản vừa qua. Nhờ các đóng góp đó mà chúng tôi đã tiến hành những sửa chữa để hoàn thiện cuốn sách và mong muốn nhận thêm nhiều ý kiến quý báu của các quý bạn đọc.

TÁC GIẢ

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Nguyễn Khanh

Hóa học đại cương : Dùng cho các trường đại học kỹ thuật / Nguyễn Khanh. - Tái bản lần thứ 2. - H. : Bách khoa Hà Nội, 2010. - 172, XXIItr. : hình vẽ, bảng ; 27cm

Thư mục: tr. 165-166

1. Hóa học 2. Giáo trình

540 - dc14

BKC0005p-CIP

LỜI NÓI ĐẦU

Trong thời đại thông tin bùng nổ hiện nay, có thể nói mọi kiến thức của nhân loại đều có ở trên mạng thông tin toàn cầu. Hàng ngày hàng giờ kho tàng kiến thức đó luôn luôn được bổ sung và cập nhật. Mọi người, nhất là lớp trẻ như sinh viên, đều có thể dễ dàng tiếp cận kho tàng kiến thức đó.

Vì thế, một cuốn sách giáo khoa hiện nay sẽ không giống như trước đây chỉ nhằm mục đích cung cấp kiến thức cho sinh viên, mà phải *chắt lọc những kiến thức* thật cốt lõi và cần thiết từ cái kho tri thức đồ sộ đó theo yêu cầu của môn học, làm nguyên liệu để *rèn luyện cho sinh viên phương pháp tư duy và biết cách tự học*. Theo chúng tôi, đó là tiêu chí của một cuốn sách giáo khoa ngày nay.

Cuốn "***Hóa học Đại cương***" này đã cố gắng tuân theo tiêu chí trên, đồng thời bám sát chương trình khung do Bộ Giáo dục và Đào tạo quy định cho môn học "Hóa học đại cương" hay "Cơ sở lý thuyết hóa học" dành cho sinh viên các ngành kỹ thuật công nghệ thuộc các trường khối A, trong đó có Trường Đại học Bách khoa.

Để thực hiện điều đó, ngoài những nội dung truyền thống, cuốn sách này có những điểm mới so với các giáo trình trước đây như:

– Khi trình bày một vấn đề, chúng tôi cố gắng dẫn dắt sinh viên đi theo một tư duy logic, tránh áp đặt một cách thô thiển, mà logic chính xác, ngắn gọn, dễ hiểu nhất là logic dựa trên phương pháp toán học nếu có thể được. Tư duy logic đó là: đặt vấn đề, cách giải quyết vấn đề, kết quả và kết luận, áp dụng thực tiễn.

– Dùng nhiều hình vẽ và ảnh minh họa để cuốn sách thêm sinh động, giúp cho sinh viên hiểu một cách trực quan những khái niệm trừu tượng như orbital nguyên tử, orbital phân tử, spin, cấu trúc tinh thể, hình ảnh vi mô của dung dịch... Đặc biệt, đã đưa vào hình ảnh một số nhà bác học lớn liên quan đến những phát minh đang học để tăng thêm tính nhân văn của cuốn sách.

– Trong phần liên kết hóa học (Chương 3), so với các giáo trình trước đã trình bày thêm: thuyết cộng hưởng, điện tích hình thức, thuyết VSEPR của Gillespie, thuyết Hückel cho liên kết π không định xứ, là những vấn đề luôn được chú trọng trong các giáo trình hóa đại cương hiện đại ở các nước Âu Mỹ. Tuy vậy, nhờ cách trình bày ngắn gọn nên không làm tăng kích thước của cuốn sách.

– Các vấn đề như thuyết vùng năng lượng, liên kết hydro, liên kết Van der Waals không để trong Chương 3 (Liên kết hóa học) như các sách trước đây mà ở Chương 4 (Các trạng thái tập hợp của vật chất), bởi các hiện tượng này chỉ xuất hiện trong các trạng thái tập hợp lớn của các nguyên tử, phân tử hoặc ion. Ở đây có trình bày cách tính hằng số Madelung và ý nghĩa của nó, mà các giáo trình trước không trình bày, giúp cho sinh viên hiểu rõ hơn về cấu trúc tinh thể ion.

– Trong phần nhiệt động học đã đưa thêm một số khái niệm mới như entropi nội sinh, entropi trao đổi để trình bày nguyên lý hai một cách tổng quát và logic hơn. Trong phần cân bằng hóa học đã đưa thêm khái niệm ái lực hóa học để thuận tiện hơn khi xét tiêu chuẩn tự diễn biến, cân bằng và chuyển dịch cân bằng của một phản ứng hóa học.

– Trong phần cân bằng pha có trình bày đơn giản nhưng rõ hơn về cách lập quy tắc pha, cách sử dụng phương trình Clapeyron để lập giản đồ trạng thái hệ một cấu tử.

– Chương cân bằng pha được đưa vào cuối chương cân bằng hóa học vì nội dung quá ít, nếu để một chương riêng thì không tương xứng với các chương khác, hơn nữa chúng cùng áp dụng nguyên lý cân bằng theo hóa thế.

– Trong phần dung dịch, đã trình bày tiêu chí phân biệt dung dịch lý tưởng và dung dịch không lý tưởng, tính chất mỗi loại dung dịch, vai trò của định luật Raoult và định luật Henry để phân biệt các dung dịch lý tưởng và không lý tưởng cũng như để hiểu các dạng giản đồ trạng thái lỏng – hơi có nhiều ứng dụng thực tiễn công nghiệp, giải thích lý thuyết các định luật nghiệm sôi và nghiệm đông.

– Trong phần động học đã trình bày kỹ hơn về các phương pháp thực nghiệm xác định bậc phản ứng, đặc biệt có trình bày rõ hơn về động học xúc tác và các ứng dụng.

– Trong phần điện phân có trình bày rõ hơn việc xác định quá thế anot, quá thế catot, về ứng dụng thực tiễn xét quá trình điện phân.

– Trong phần tài liệu tham khảo, nếu là tài liệu online, chúng tôi có ghi rõ các link để tiện cho những sinh viên muốn tra cứu tài liệu gốc. Theo các link đó, sinh viên có thể dễ dàng đọc các sách và tạp chí về hóa học nói chung và hóa đại cương nói riêng, một kho sách khổng lồ từ mạng internet.

– Đặc biệt trong nhiều chương có cập nhật những vấn đề khoa học hiện đại như các trạng thái đặc biệt của vật chất, vật liệu nano, vật liệu thủy tinh kim loại, pin nhiên liệu, pin Li-ion... để tăng thêm hiểu biết của sinh viên về thế giới quan, vũ trụ quan, về các ứng dụng thực tế của khoa học công nghệ hiện đại và cũng tăng tính hấp dẫn của bài giảng.

Tóm lại, trong cuốn sách này, chúng tôi đã cố gắng cập nhật các dữ liệu khoa học công nghệ cũng như các phương pháp lý luận từ các giáo trình, tạp chí mới nhất của các nước tiên tiến trên thế giới. Nhờ đó mặc dầu với khuôn khổ hạn chế, nội dung cuốn sách đã phần nào có tính khoa học và hiện đại, nhiều chỗ có gợi mở để những sinh viên giỏi có thể tìm hiểu thêm.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn các bạn đồng nghiệp ở Bộ môn Hóa Đại cương và Vô cơ, cũng như các Bộ môn khác trong trường Đại học Bách Khoa Hà Nội và một số trường đại học khác, đã đọc bản thảo và góp nhiều ý kiến quý báo để hoàn thiện cuốn sách này.

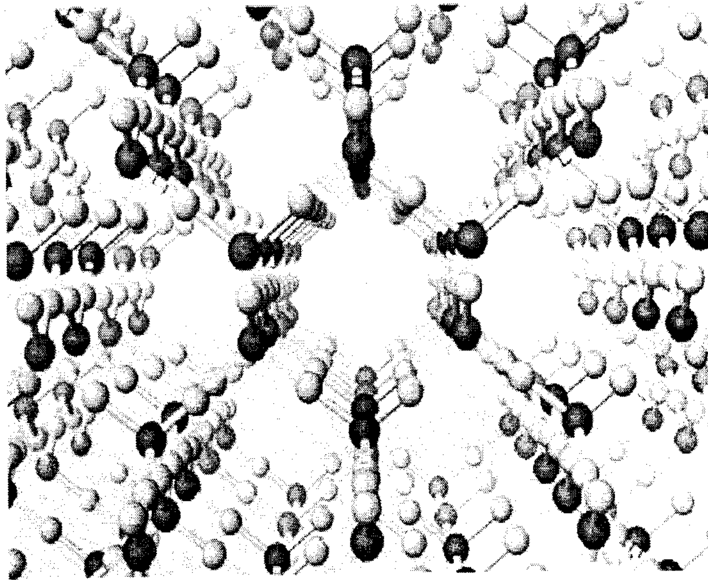
Dù đã cố gắng nhiều nhưng cuốn sách không thể tránh khỏi những thiếu sót. Mong bạn đọc góp ý thêm để cuốn sách có thể hoàn thiện hơn. Nếu các bạn đồng nghiệp, sinh viên và các bạn đọc khác có ý kiến phê bình đóng góp, xin gửi đến địa chỉ email: bmdcvcbk@gmail.com hoặc ngkhanh40@gmail.com, chúng tôi xin tiếp nhận để sửa chữa và chân thành cám ơn.

Hà Nội ngày 01/05/2008

Nguyễn Khanh

PHẦN I

CẤU TẠO VẬT CHẤT



Liên kết hydro trong tinh thể bông tuyết

CHƯƠNG 1

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Vài nét lịch sử về sự phát triển khái niệm nguyên tử

Vào khoảng cuối thế kỷ thứ năm trước công nguyên, nhà triết học cổ Hy Lạp Democritus đã đưa ra khái niệm về nguyên tử. Theo ông, nguyên tử – tiếng Hy Lạp là *ἄτομος* hoặc *átomos* – là hạt nhỏ nhất không thể phân chia được của vật chất và là viên gạch xây dựng nên toàn bộ thế giới vật chất.



Democritus 460–370 trước Công nguyên

Khái niệm đó đã bị loài người bỏ quên suốt hơn hai mươi ba thế kỷ. Mãi đến năm 1803, một giáo viên trung học người Anh là John Dalton mới khôi phục lại khái niệm đó dưới dạng thuyết nguyên tử tương đối hoàn chỉnh. Thuyết nguyên tử của Dalton có thể được tóm tắt trong ba điểm:



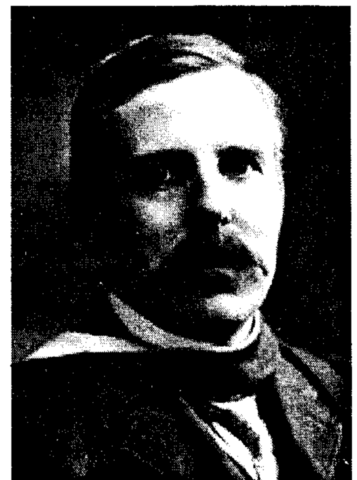
John Dalton 1766–1844

1. Mỗi nguyên tố hoá học gồm các hạt cực nhỏ không thể bị phá huỷ, được gọi là ***nguyên tử***. Nguyên tử không được sinh ra và cũng không mất đi trong quá trình phản ứng hoá học.

2. Những nguyên tử của cùng một nguyên tố có khối lượng và các tính chất hoá, lý giống nhau. Các nguyên tố khác nhau thì có nguyên tử khác nhau.

3. Trong mỗi hợp chất, các nguyên tố khác nhau kết hợp với nhau theo những tỷ lệ như những số nguyên đơn giản.

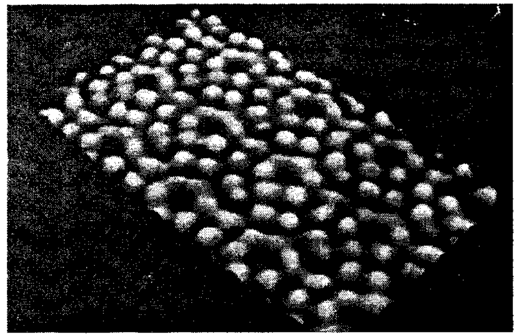
Về sau, các nhà bác học đã có bằng chứng về sự phá huỷ của nguyên tử. Cách đây hơn 150 năm, lần đầu tiên Michael Faraday (1791–1867) đã chế tạo ống phóng tia âm cực, một thiết bị không thể thiếu trong vô tuyến truyền hình ngày nay. Sau đó Thomson đã nghiên cứu và phát hiện ra rằng tia âm cực chính là dòng các hạt tích điện âm chuyển động từ cực âm sang cực dương. Các hạt đó được gọi là *điện tử*.



Ernest Rutherford 1871–1937

Mãi đến 1909, Rutherford, khi nghiên cứu hiện tượng phóng xạ mới phát hiện ra rằng các tia phóng xạ là những hạt sinh ra do sự phân rã của nguyên tử Uranium gồm: tia α (hạt nhân nguyên tử He, tia β (các hạt điện tử) và tia γ (sóng điện từ). Điều đó chứng tỏ nguyên tử là *một hệ thống phức tạp và có thể bị phân chia*. Với các kết quả thực nghiệm đó, ông đã đưa ra mẫu nguyên tử có hạt nhân và các điện tử.

Sau hơn hai nghìn năm, kể từ ngày đưa ra giả thuyết về nguyên tử, loài người mới nhìn được ảnh nguyên tử cacbon tách biệt trong graphit nhờ kính hiển vi điện tử (Hình 1–1).



Hình 1–1

1. CÁC THÀNH PHẦN CỦA NGUYÊN TỬ

Nguyên tử được tạo thành từ:

1.1. Hạt nhân: nằm ở trung tâm của nguyên tử. Hạt nhân nguyên tử được tạo thành từ hai loại hạt cơ bản, được gọi chung là nucleon:

– Proton: có điện tích dương +e, có khối lượng = $1,672623.10^{-27}$ kg ≈ 1 đvC, số hạt là Z.

– Nơtron: trung hoà điện, có khối lượng = $1,674928.10^{-27}$ kg ≈ 1 đvC, với số hạt là N.

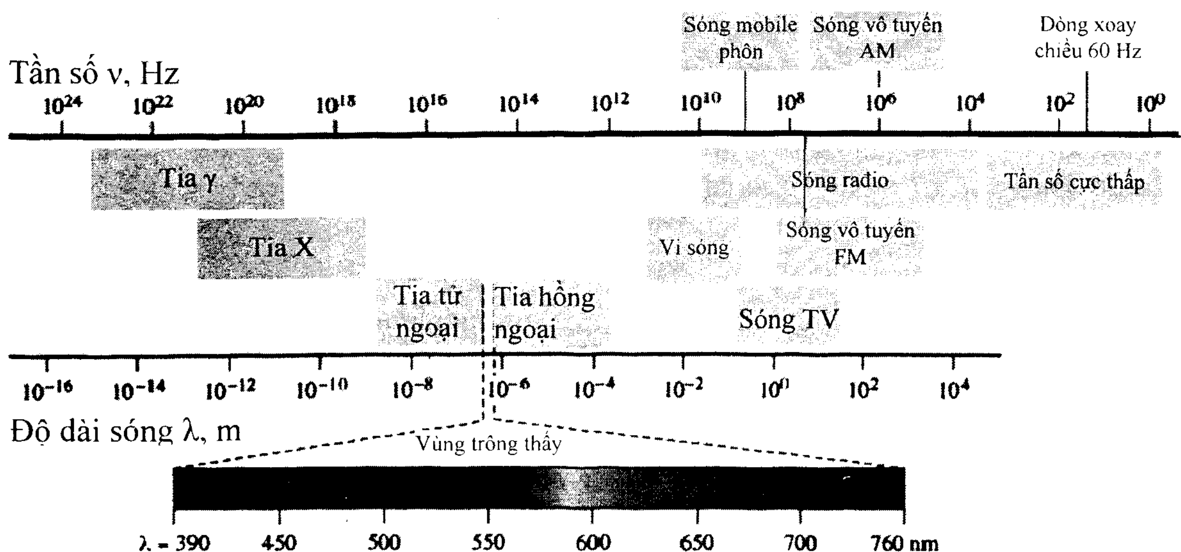
Năng lượng liên kết hạt nhân giữa các nucleon được tính theo công thức của Einstein $E = \Delta m.c^2$, Δm là độ hụt khối lượng = tổng khối lượng các hạt cơ bản trừ khối lượng hạt nhân, c là tốc độ ánh sáng trong chân không.

1.2. Vỏ điện tử: với số hạt là Z. Điện tử có điện tích âm = –e, có khối lượng m_e = $9,109.10^{-31}$ kg (chỉ bằng 1/1840 dvC). Vì thế *khối lượng nguyên tử gần như tập trung ở hạt nhân.*

Mối liên hệ giữa A (số khối), Z (điện tích hạt nhân, tức số prôton) và N (số nơtron), trong hoá học, được biểu diễn gần đúng bằng công thức: A = Z + N

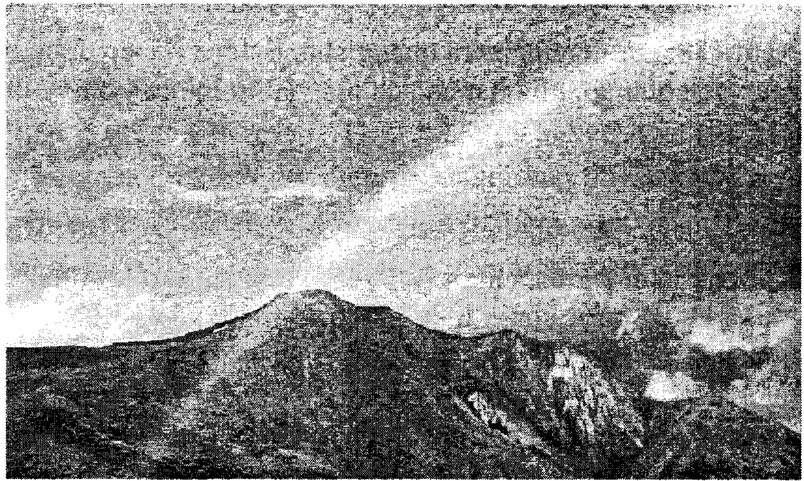
2. SỰ LƯỢNG TỬ HOÁ NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ

2.1. Phổ sóng điện từ: Các tia sóng điện từ bao gồm tất cả các độ dài sóng phân bố một cách liên tục. Mắt người chỉ nhìn thấy một vùng hẹp bước sóng giữa λ = 400nm, tương ứng với màu tím và λ = 700nm, tương ứng với màu đỏ. Vậy vùng ánh sáng trông thấy được xác định bởi biểu thức: 400 < λ < 700 (nm).



Hình 1–2

Với λ < 400 nm ta có vùng tử ngoại (U.V.). Với λ > 700 nm ta có vùng hồng ngoại (I.R.). Hình 1–2 là trục phân bố các tia phát xạ sóng điện từ theo bước sóng λ hoặc tần số ν. Ta thấy vùng trông thấy chỉ chiếm một dải rất hẹp trong toàn bộ dải sóng điện từ. Chính hiện tượng cầu vồng cho ta thấy dải quang phổ liên tục của vùng trông thấy trong ánh sáng trắng của mặt trời (Hình 1–3).

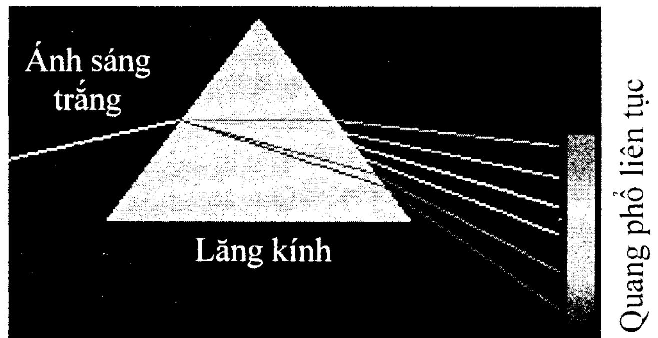


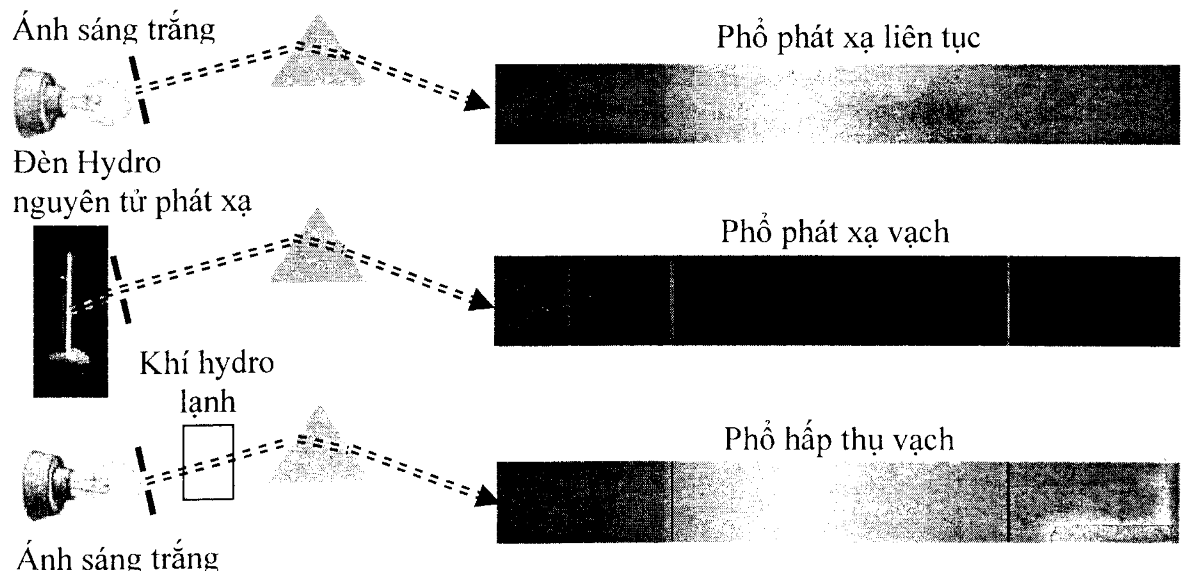
Hình 1–3

2.2. Phân loại quang phổ phát xạ nguyên tử

2.2.1. Phương pháp thu quang phổ

Quang phổ liên tục cũng như quang phổ gián đoạn (vạch) thu được nhờ một lăng kính, nó có thể tách các tia sóng điện từ theo độ dài sóng khác nhau. Nhờ một thiết bị (kính ảnh, phim, đầu dò + máy tính, ...) ta có thể ghi lại hình ảnh các loại quang phổ khác nhau như: phổ phát xạ, phổ hấp thụ, ... (hình 1–4).





Hình 1–4

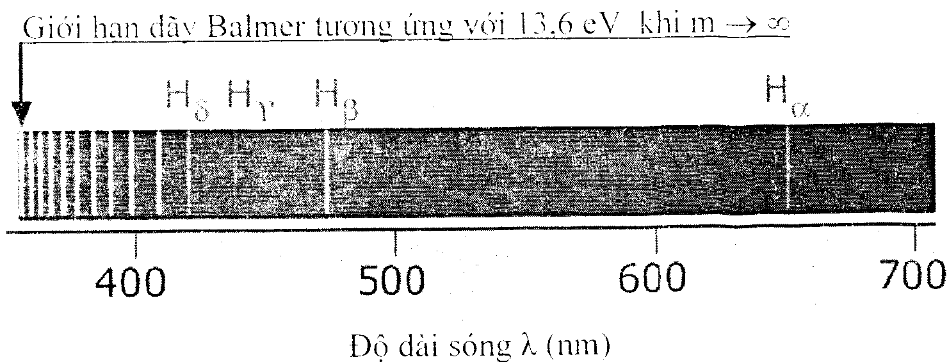
2.2.2. Vùng trông thấy

Năm 1885, từ thực nghiệm quang phổ, Balmer đã lập được biểu thức tính số sóng ($\sigma = 1/\lambda$) các vạch quang phổ phát xạ của nguyên tử hydro trong vùng trông thấy:

$$\sigma = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

R_H: hằng số thực nghiệm được gọi là *hằng số Rydberg* có giá trị $R_H = 109677{,}5\ cm^{-1}$.

Khi cho m các giá trị nguyên 3, 4, 5, 6 ta lần lượt tìm thấy bốn vạch phổ phát xạ H_α, H_β, H_γ và H_δ có bước sóng: 656,2; 486,1; 434,0 và 410,1 nm (xem hình 1–5). Các giá trị cao hơn của m cho các giá trị bước sóng nằm ngoài vùng trông thấy, tức trong vùng tử ngoại. Ví dụ m = 7 tương ứng với $\lambda = 397$ nm và ở giới hạn ($m \to \infty$) ta có $\lambda = 365$ nm. Ta thấy các vạch ngày càng sít nhau khi m càng lớn (dãy giới hạn).



Hình 1–5

2.2.3. Công thức tổng quát của Ritz

Từ công thức Balmer, năm 1908 Ritz đã khái quát hoá bằng một công thức tổng quát hơn như sau:

$$\boxed{\sigma = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)} \quad \text{với } m \geq n + 1.$$

– Cho n = 1, ta được dãy Lyman (vùng tử ngoại, do Lyman tìm thấy năm 1916)

$$\sigma = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right) \quad \text{với } m = 2, 3, 4\ldots$$

Ví dụ với m = 2 ta có vạch $\sigma = 82200\ cm^{-1}$ tức $\lambda = 121{,}5$ nm

– Cho n = 2 ta được phổ vùng Balmer (vùng trông thấy).

– Cho n = 3 ta được dãy Paschen phát hiện năm 1908, thuộc vùng hồng ngoại

$$\sigma = R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2}\right) \quad \text{với } m = 4, 5, 6\ldots$$

Với n = 4 được dãy Bracket (1922) và n = 5 dãy Pfund (1924). Cả hai dãy này đều thuộc vùng hồng ngoại.

2.3. Thuyết cấu tạo nguyên tử của Bohr

2.3.1. Các định đề của Bohr: Thuyết cấu tạo nguyên tử Bohr dựa trên 3 định đề sau:

(1) Điện tử trong nguyên tử hydro chỉ chuyển động trên những quỹ đạo tròn có bán kính r xác định. Khi chuyển động trên các quỹ đạo đó, điện tử không hấp thụ hoặc phát xạ năng lượng. Trạng thái cua điện tử lúc đó được gọi là *trạng thái dừng*.

(2) Để xác định bán kính r, Bohr đã đưa ra *điều kiện lượng tử hóa moment động lượng* của điện tử: $M = mvr = n\hbar = n\dfrac{h}{2\pi}$ (1). Từ đó *năng lượng điện tử được lượng tử hóa.*

(3) Khi điện tử chuyển từ quỹ đạo có bán kính r_1 (ứng với năng lượng E_1) sang quỹ đạo có bán kính r_2 (ứng với năng lượng E_2), điện tử sẽ hấp thụ hoặc phát xạ một năng lượng (photon) có tần số ν hoặc bước sóng λ tính theo công thức Planck:

$$E_2 - E_1 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$. h: hằng số Planck, C: tốc độ ánh sáng.

Nếu $E_2 > E_1$, tức $r_2 > r_1$, điện tử hấp thụ một năng lượng điện từ.

Nếu $E_2 < E_1$, tức $r_2 < r_1$, điện tử phát xạ một năng lượng điện từ.

Từ ba định đề trên, ta có thể tính bán kính r_n của các quỹ đạo và năng lượng E_n như sau:

Giữa điện tử điện tích –e và hạt nhân hydro điện tích +e có một lực hút tĩnh điện theo định luật Coulomb (lực hướng tâm):

$$F = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2}$$, ε_0 hằng số điện môi của chân không, với giá trị:

$$\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12} S.I. \quad \text{suy ra} \quad \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0} = 9.10^9 S.I.$$

Chính lực này giữ cho điện tử chuyển động theo quỹ đạo tròn xung quanh hạt nhân với vận tốc v. Do đó điện tử có động năng $E_d = \dfrac{1}{2}mv^2$

Điện tử chuyển động tròn nên lực ly tâm bằng lực hướng tâm (tác dụng lên điện tử)

$$m\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2} \quad (2)$$

Hạt nhân nguyên tử hydro điện tích +e tạo ra điện trường với điện thế: $V = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\dfrac{e}{r}$

Do đó điện tử điện tích –e trong trường hạt nhân sẽ có thế năng

$$E_t = qV = -eV = -\frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}$$

Năng lượng toàn phần của điện tử bằng tổng động năng và thế năng:

$$E = E_d + E_t = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = \frac{1}{2}E_t \quad (3)$$

Vậy, năng lượng toàn phần của điện tử bằng một nửa thế năng của nó.

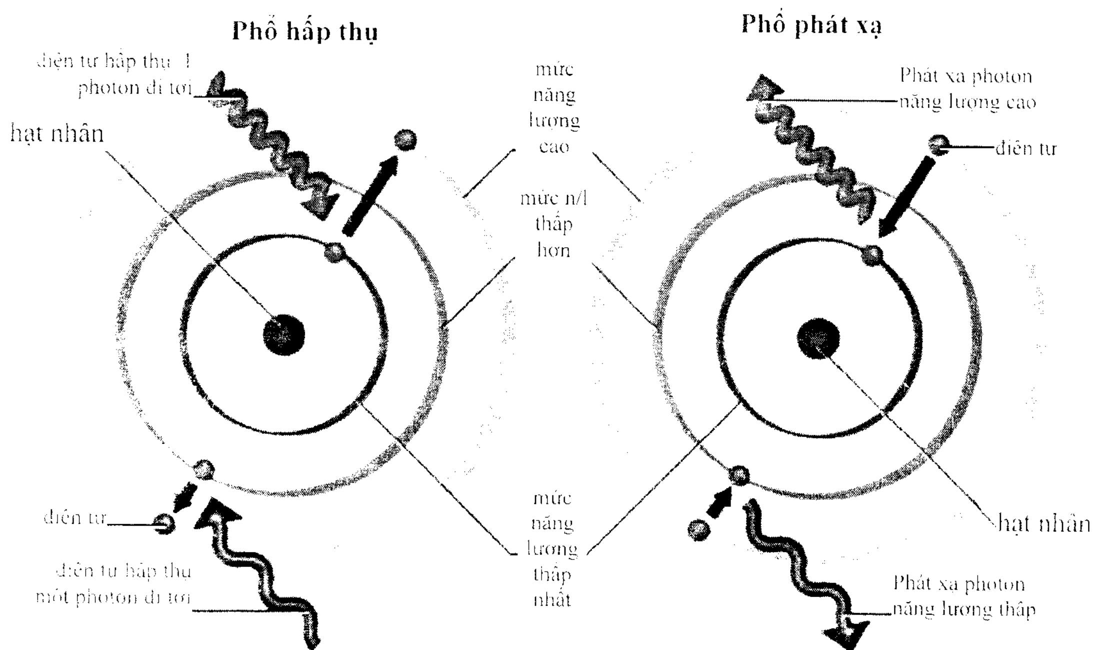
Từ (1) và (2) ta rút ra: $r_n = n^2.\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$ (4). Thay (4) vào (3) ta được: $E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{me^4}{8\varepsilon_0 h^2}$

Ta thấy *bán kính các quỹ đạo cũng như năng lượng điện tử được lượng tử hóa.*

2.3.2. Áp dụng thuyết Bohr cho nguyên tử hydro

a) Giải thích quang phổ nguyên tử hydro:

Sơ đồ hình 1–6 trình bày rõ hiện tượng phát xạ và hấp thụ năng lượng dưới dạng sóng điện từ của một nguyên tử theo thuyết Bohr.



Hình 1–6

Vì *năng lượng E lượng tử hoá*, nên phổ nguyên tử hydro là những *vạch gián đoạn*. Các tính toán chính xác chỉ ra: $E_n = -\frac{A}{n^2}$, A là một hằng số được tính bằng biểu thức: $A = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$ với μ là khối lượng rút gọn của hệ thống hạt nhân (M) và điện tử (m) $\mu = \frac{mM}{m+M}$, n là những số nguyên, được gọi là *số lượng tử*.

Có thể tính được giá trị của A. Theo hệ đơn vị quốc tế A = 21,80.10^{-19} J. Nếu đổi ra eV ta được A = 21,80.10^{-19} J/1,6.10^{-19} J/eV = 13,6 eV.

Dùng thuyết Bohr, ta có thể giải thích công thức thực nghiệm của Ritz:

$$h\nu = A\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

Nếu dựa vào số sóng $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$, ta được: $\sigma = \frac{A}{hc}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ với $R_H = \frac{A}{hc}$

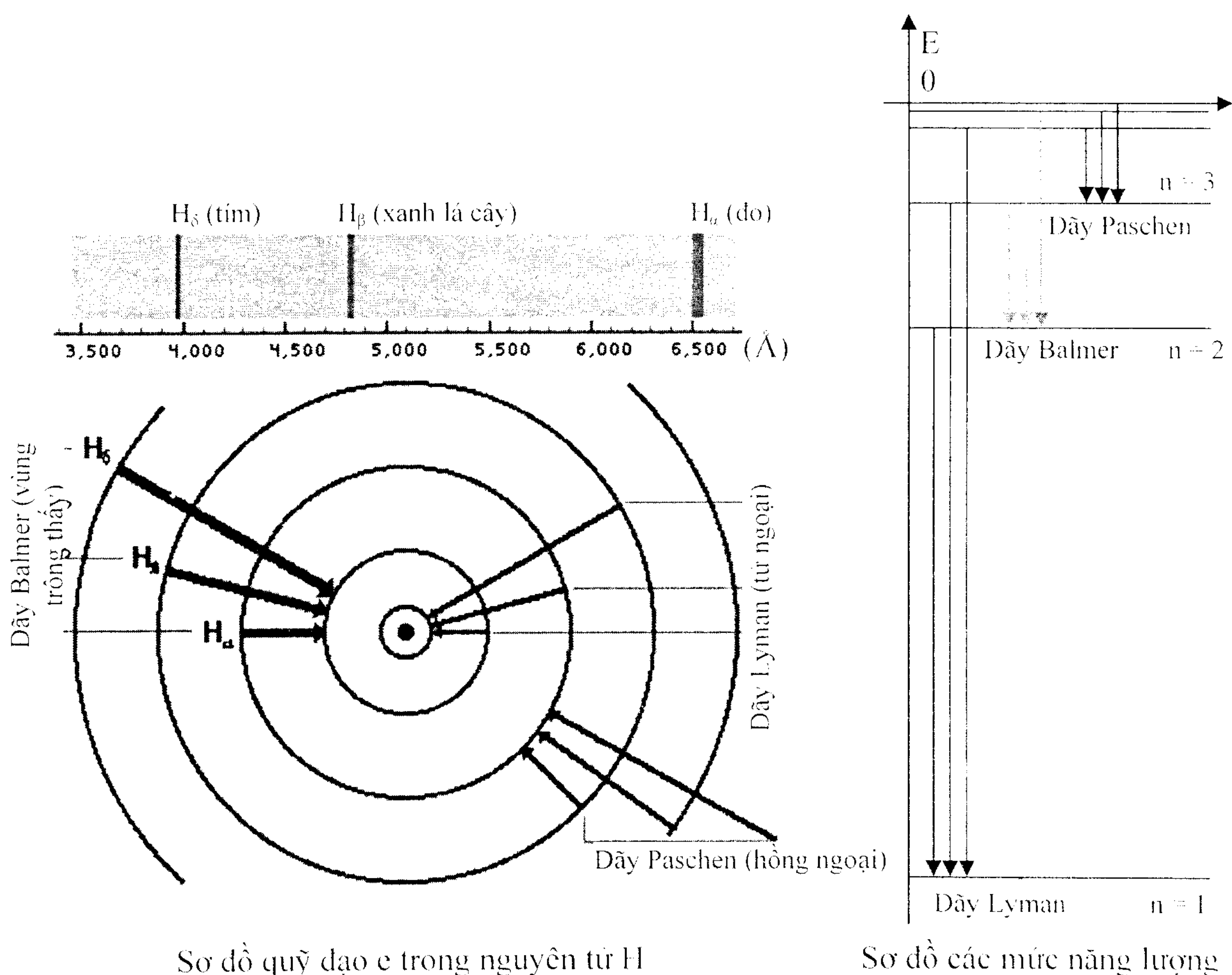
Ta thấy lại công thức Ritz: biết A có thể tính được hằng số Rydberg. Việc *giải thích lý thuyết quang phổ nguyên tử hydro là thành công lớn nhất của thuyết Bohr*.

b) Sơ đồ năng lượng của nguyên tử hydro:

Lấy đơn vị là eV, biểu thức tính các mức năng lượng của điện tử trong nguyên tử hydro là: $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$. Tất cả các mức năng lượng này đều âm.

Với n = 1, E_1 = –13,6 eV đó là mức cơ bản. Với n > 1, ta có các trạng thái kích thích:

n = 2, $E_2 = -\frac{13,6}{4}$, n = 3, $E_3 = -\frac{13,6}{9}$, n = 4, $E_4 = -\frac{13,6}{16}$, v. v....



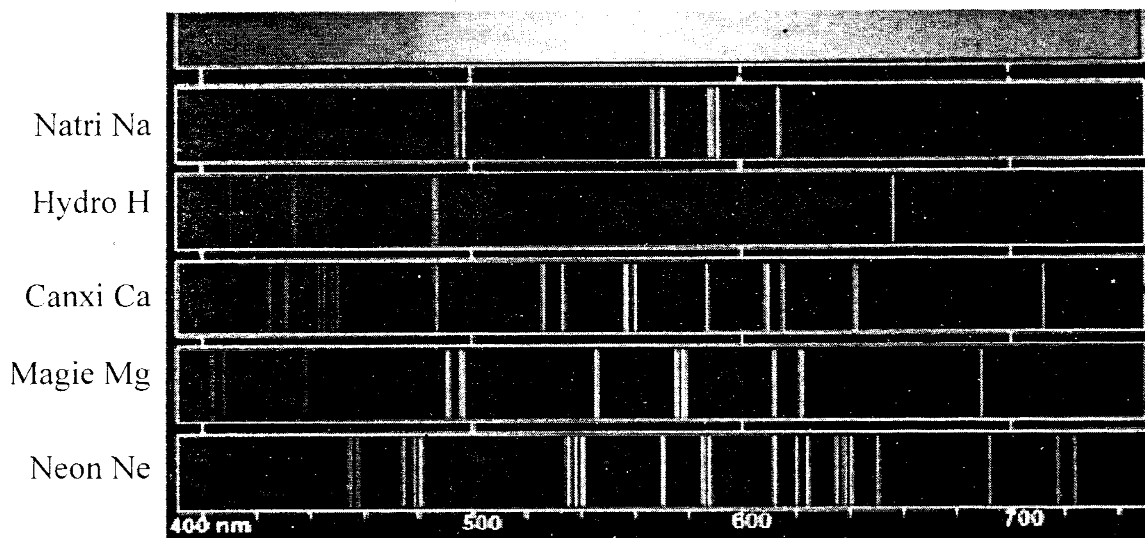
Sơ đồ quỹ đạo e trong nguyên tử H

Sơ đồ các mức năng lượng

Hình 1–7

Giản đồ trên hình 1–7 chỉ rõ *sự lượng tử hoá năng lượng nguyên tử* và sự hình thành các vạch quang phổ thuộc các vùng tử ngoại (Lymann) vùng trông thấy (Balmer) và vùng hồng ngoại (Paschen).

Vì các vạch quang phổ (phát xạ hay hấp thụ) nguyên tử là đặc trưng cho mỗi nguyên tố hoá học, nên người ta dùng chúng để nhận biết (định tính và định lượng) các nguyên tố hoá học (hình 1–8). Từ đó hình thành ngành *phân tích quang phổ*.



Hình 1–8

c) Bán kính nguyên tử Bohr

Bán kính nguyên tử hydro theo thuyết Bohr ở trạng thái cơ bản (n = 1) được tính theo công thức: $a = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi\mu e^2}$. Thay các số liệu vào ta tính được: a = $0{,}529.10^{-10}$m tức 0,0529 nm. Bán kính này được gọi là *bán kính Bohr*.

Đối với các trạng thái kích thích (n ≠ 1) thì $r_n = an^2$.

3. NGUYÊN TỬ (HOẶC ION) KIỂU HYDRO (HYDROGENOIDE)

3.1. Những cơ sở của cơ học lượng tử

3.1.1. Bản chất sóng hạt của điện tử

Sau đây là các lý thuyết minh chứng tính nhị nguyên (vừa sóng vừa hạt) của vật chất.

a) Công thức de Broglie

Năm 1924, de Broglie đã đưa ra công thức biểu diễn mối liên hệ tính chất sóng (bước sóng λ) với tính chất hạt (động lượng p = mv) của vật thể vật chất bất kỳ:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \text{ ở đây } h = 6{,}62559.10^{-34}\ \text{Js}$$

Sóng đó được gọi là *sóng vật chất*.

Ví dụ: Một vật thể vi mô như proton có khối lượng m = $1{,}67.10^{-27}$ kg có động năng $E_đ = 1/2mv^2 = 1000$ eV sẽ có bước sóng:

$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2E_d m}} = \frac{6,63.10^{-34} Js}{\sqrt{2.10^3.1,6.10^{-19}.1,67.10^{-27} J.kg}} = 9,07.10^{-13} m$, tương ứng với bước sóng của tia γ, tức là có thể đo được bằng thực nghiệm.

Trái lại, giả sử có một người trượt băng nặng 70 kg chuyển động với vận tốc 100 km/h thì có bước sóng là:

$\lambda = \frac{6,63.10^{-34}.3600}{70.10^5} = 3,41.10^{-37} m$. Giá trị quá bé, không có thiết bị nào có thể phát hiện được.

Vì vậy người ta nói: *vật thể vi mô, ngoài tính chất hạt, biểu hiện rõ tính chất sóng*, còn *vật thể vĩ mô chỉ biểu hiện rõ tính chất hạt.*

b) Hệ thức bất định của Heizenberg

Năm 1927, Heizenberg đã đưa ra biểu thức liên hệ tính nhị nguyên của một vật thể vi mô: $\Delta x.\Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$. Biểu thức này nói lên rằng:

Người ta không thể xác định với độ chính xác mong muốn đồng thời vị trí và tốc độ của một hạt vi mô.

Ví dụ đối với hạt điện tử ta có thể viết: $\Delta x.\Delta v_x \approx \frac{h}{m} = 7.10^{-4} m^2 s^{-1}$. Giả sử bất định vị trí là $\Delta x = 10^{-11} m$. Hãy hình dung trong nguyên tử, electron có khoảng cách đến hạt nhân khoảng 10^{-10}m. Điều đó có nghĩa là ta đã thừa nhận một sai số 10% đối với khoảng cách này. Với độ bất định vị trí khá lớn như vậy ta tính được bất định tốc độ là một con số còn lớn hơn: $\Delta v_x = 7.10^7 ms^{-1} = 0,23c$, c là tốc độ ánh sáng trong chân không, tức sai số vận tốc là 70000 km/s, quá lớn. Như vậy mọi bất định về vị trí đều liên quan đến một bất định về tốc độ và ngược lại.

Từ những điều trình bày trên, ta rút ra kết luận: *không thể áp dụng cơ học cổ điển cho vật thể vi mô.*

3.1.2. Hàm sóng

Từ trên, ta thấy không thể mô tả điện tử như một hạt chuyển động bằng phương pháp cơ học cổ điển mà phải sử dụng phương pháp cơ học lượng tử. Trong cơ học lượng tử, người ta mô tả điện tử được tìm thấy tại điểm *M(x, y, z)* ở thời điểm t bởi hàm sóng $\psi(x,y,z,t)$.

Ở đây ta chỉ xét trường hợp *điện tử ở trạng thái dừng*, tức là trạng thái của điện tử không phụ thuộc vào thời gian. Khi đó hàm sóng chỉ còn biến số toạ độ $\psi(x,y,z,)$.

$\psi(x,y,z,)$ là hàm toán học, nó có thể có giá trị âm, dương hoặc phức, nhưng $|\psi(x,y,z,)|^2 dxdydz$ có ý nghĩa vật lý rất quan trọng: đó là *xác suất tìm thấy điện tử trong yếu tố thể tích* $d\tau = dxdydz$ bao bọc điểm M(x, y, z). Vì điện tử chắc chắn có mặt trong toàn không gian nên: $\int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = 1$

Điều kiện đó được gọi là *điều kiện chuẩn* và hàm $\psi(x, y, z,)$ tuân theo điều kiện đó được gọi là *hàm chuẩn hoá.*

Như vậy $dP = |\psi|^2 \, d\tau$ *là xác suất có mặt của điện tử trong yếu tố thể tích* $d\tau$.

Trong cơ học lượng tử không còn khái niệm quỹ đạo. Nó được thay thế bởi khái niệm *mây điện tử* với mức độ dày đặc ít hoặc nhiều. Độ dày đặc này tỷ lệ với $|\psi|^2$. Người ta không thể nói điện tử ở một vị trí nào đó mà chỉ có thể nói điện tử có một xác suất nhất định có mặt tại một điểm nào đó.

Người ta cũng có thể dùng khái niệm mật độ điện tích của điện tử (hay mật độ điện tử) ρ với $q = -e = \int_{\infty} \rho d\tau$. Dĩ nhiên ρ có thể có giá trị bằng không tại những điểm nhất định nào đó và hàm ψ cũng như vậy. Những điểm đó được gọi là *điểm nút.*

Mặt khác hàm ψ cũng phải tuân theo những tính chất của một hàm toán học như tính liên tục, tính đơn trị.

Tóm lại *hàm sóng của điện tử cho ta biết mọi thông tin về nó.*

3.1.3. Phương trình Schrodinger

Năm 1926, Schrodinger đã đưa ra phương trình vi phân của hàm sóng ψ: với một hạt khối lượng μ, thế năng V, phương trình có dạng:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V\right)\psi = E\psi$$

Ở đây:

– $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ là hằng số Planck rút gọn.

– $\Delta = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ là toán tử Laplace

– V là thế năng của hạt

– E là năng lượng toàn phần của hạt

Phương trình trên có thể được viết dưới dạng gọn hơn $H\psi = E\psi$, H là *toán tử Hamilton* của hệ nghiên cứu và E là năng lượng của hệ. Vậy:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V$$

Phương trình Schrodinger được xem là cơ sở của cơ học lượng tử, cũng giống như phương trình $\vec{f} = \dfrac{\vec{dp}}{dt}$ là cơ sở của cơ học cổ điển.

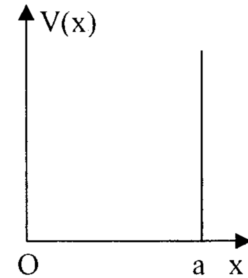
3.1.4. Giải phương trình Schrodinger cho trường hợp giếng thế

Việc giải phương trình Schrodinger cho thấy phương trình chỉ có những nghiệm ψ có thể chấp nhận được về mặt vật lý với những giá trị xác định của năng lượng. Các giá trị đó của năng lượng được gọi là *trị riêng của năng lượng* và hàm ψ tương ứng được gọi là *hàm riêng.*

Nói một cách khác, tác dụng của toán tử H lên hàm ψ chỉ bằng $E\psi$ với những hàm ψ nhất định được gọi là *hàm riêng* của toán tử H, đại lượng vô hướng E khi đó là *trị riêng* của năng lượng tương ứng.

a) Trường hợp giếng thế một chiều

Để đơn giản, ta xét trường hợp hạt có khối lượng m chuyển động dọc theo trục x trong một giếng thế (hình 1–9), tức:



Hình 1–9

V(x) = 0 với 0 < x < a

V(x) = ∞ với x ≤ 0 và x ≥ a

Vì bài toán là một chiều nên ta có thể viết:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \text{ tức:}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad \text{hoặc} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \text{ với } 0 < x < a.$$

– Nghiên cứu năng lượng: Đặt $\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar}E$, α là số thực giống như E.

Phương trình vi phân phải giải là $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2\psi = 0$. Nghiệm tổng quát của phương trình này là: $\psi = A\sin(\alpha x + \varphi)$ với $\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. A và φ là hai hằng số tích phân. Vì hạt không thể vượt ra khỏi giếng thế nên $\psi(0) = \psi(a) = 0$.

Với x = 0, $\psi(0) = 0$ kéo theo φ = 0

Với x = a, $\psi(a) = 0$ kéo theo αa = 0, tức αa = nπ. n là những số nguyên được gọi là *số lượng tử*. Thay α bằng giá trị của nó ta thu được:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = n\frac{\pi}{a} \to 2mE = n^2\frac{\pi^2}{a^2}\frac{h^2}{4\pi^2}. \text{ Cuối cùng ta có: } E = n^2\frac{h^2}{8ma^2}.$$

Ta thấy năng lượng E_n của hạt đã bị *lượng tử hoá*.

– Biểu thức của hàm sóng: Hàm sóng $\psi(x) = A\sin\alpha x$ có chứa hằng số A, có thể tính theo điều kiện chuẩn hoá: hạt bắt buộc nằm giữa x = 0 và x = a nên

$$1 = \int_0^a \psi^2 dx = A^2\int_0^a \sin^2\alpha x\, dx = \frac{A^2}{2}\int_0^a (1-\cos 2\alpha x)dx = \frac{A^2}{2}\left[x - \frac{\sin 2\alpha x}{2\alpha}\right]_0^a = \frac{A^2}{2}a$$

bởi vì sin2αa = 0 do αa = nπ, suy ra: $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$, tức: $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin n\frac{\pi x}{a}$

Ví dụ đơn giản này cho ta thấy việc giải phương trình Schrodinger chỉ chấp nhận các nghiệm tương ứng với các giá trị nhất định, gián đoạn của năng lượng E_n (phổ năng lượng gián đoạn). Các nghiệm đó được gọi là nghiệm riêng ψ_n.

Phương trình Schrodinger $H\psi = E\psi$ toán học được viết lại dưới dạng vật lý khi tính đến các trị riêng và hàm riêng: $H\psi_n = E_n\psi_n$ với n là các số nguyên dương.

b) Trường hợp giếng thế ba chiều:

Giả thiết hạt khối lượng m chuyển động tự do (V = 0) bên trong giếng hình hộp chữ nhật có các cạnh a, b, c trên các trục x, y, z tương ứng. Bên ngoài hộp V = ∞, tức hạt không thể thoát ra khỏi hộp thế.

Khi đặt $\psi = X(x).Y(y).Z(z)$ và $E = E_x + E_y + E_z$, bài toán dẫn đến việc giải phương trình như ở phần trên. Điều kiện vật lý đối với hàm ψ (điện tử bị cầm tù trong hộp thế) kéo theo việc đưa vào ba số nguyên n, p, q được gọi là số lượng tử. Biểu thức năng lượng được viết: $E_{(n,p,q)} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} + \frac{q^2}{c^2}\right)$.

Tương tự, hàm sóng ψ phụ thuộc ba số nguyên n, p, q. Đó là các số dùng để lượng tử hoá năng lượng.

Trường hợp đặc biệt: nếu giếng thế là lập phương a = b = c, biểu thức năng lượng là

$E_{(n,p,q)} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n^2 + p^2 + q^2\right)$, ta thấy năng lượng của hạt tỷ lệ nghịch với bình phương kích thước của giếng thế. Bộ ba con số n, p, q xác định trạng thái của hệ. Trạng thái cơ bản là trạng thái ứng với năng lượng thấp nhất: một số lượng tử bằng 1, còn hai số kia bằng không. Ta có ba *trạng thái suy biến*. Ba trạng thái này có cùng mức năng lượng:

$$E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

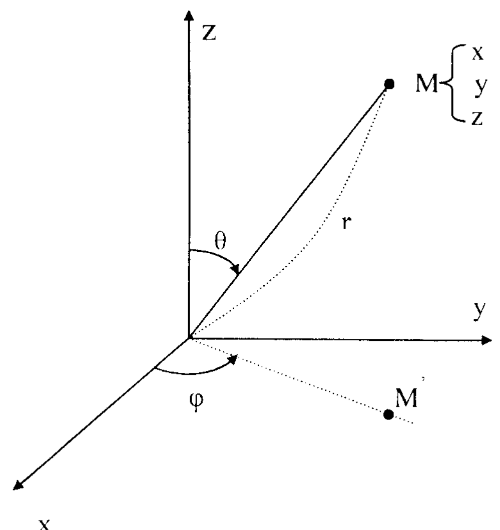
3.2. Áp dụng cho nguyên tử hoặc ion kiểu hydro (viết tắt là nguyên tử kiểu hydro)

3.2.1. Phương trình Schrodinger áp dụng cho nguyên tử kiểu H

Nguyên tử kiểu hydro là nguyên tử (hoặc ion) gồm: một điện tử điện tích –e, khối lượng m chuyển động trong điện trường hạt nhân điện tích +Ze khối lượng M ở khoảng cách r. Khi đó thế năng của điện tử là:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon^0 r}$$

Đây là bài toán 2 hạt: ta nghiên cứu chuyển động của hạt có khối lượng μ trong hệ quy chiếu trọng tâm, với: $\mu = \frac{mM}{m+M} \approx m$ vì m << M, μ là khối lượng rút gọn. Trọng tâm thực tế gần như trên hạt nhân và μ là khối lượng điện tử. Phương trình Schrodinger trong trường hợp này là:



Hình 1–10

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi \text{ với } \mu \approx m$$

Do biểu thức thế năng, việc chọn hệ toạ độ đề-các là không thích hợp. Vì thế người ta chọn hệ toạ độ cầu r, θ, φ (Hình 1–10) .

Điểm O của hệ toạ độ là trọng tâm của nguyên tử. Biểu thức liên hệ các biến số của toạ độ đề-các và toạ độ cầu là:

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi & & 0 \le r \le \infty \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi & \text{với } & 0 \le \theta \le \pi \\ z &= r\cos\theta & & 0 \le \varphi \le 2\pi \end{aligned}$$

Hàm sóng ψ cũng như toán tử Laplace Δ được biểu diễn theo hệ toạ độ cầu.

3.2.2. Các số lượng tử

Việc giải phương trình Schrodinger được tiến hành bằng cách đặt hàm $\psi(r,\theta,\varphi)$ dưới dạng: $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r).Y(\theta,\varphi)$.

Sự trình bày thuần tuý toán học cách giải phương trình S. vượt ra ngoài khuôn khổ giáo trình này. Ở đây ta chỉ chấp nhận các kết quả và đưa ra một số nhận xét quan trọng:

– Kết quả giải phương trình $H\psi = E\psi$ chỉ cho *các nghiệm chấp nhận được về mặt vật lý* đối với những *giá trị riêng nhất định của năng lượng.*

– Khi giải bài toán giếng thế ba chiều, chúng ta đã thấy rằng điều kiện vật lý mà hàm sóng ψ phải thoả mãn kéo theo sự xuất hiện ba số lượng tử n, p, q. Bài toán mà chúng ta nghiên cứu ở đây cũng là bài toán ba chiều nên chúng ta cũng sẽ không ngạc nhiên khi thấy xuất hiện ba số nguyên được gọi là số lượng tử. Cần nhấn mạnh rằng các số lượng tử này là kết quả của việc giải phương trình Schrodinger với các điều kiện vật lý áp đặt cho hàm sóng. Các số lượng tử đó là:

a) Số lượng tử chính n

– Số lượng tử chính n chấp nhận các số nguyên 1, 2, 3...

– Biểu thức năng lượng: n xác định các mức năng lượng của nguyên tử kiểu hydro:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = -13,6\frac{Z^2}{n^2} \quad \text{(eV)}$$

– Các mức năng lượng (tương ứng với các số lượng tử chính n):

Với n = 1 ta có mức K. Với n = 2 ta có mức L. Với n = 3 ta có mức M...

b) Số lượng tử phụ ℓ

– Số lượng tử phụ ℓ nhận các giá trị nguyên từ 0 đến n – 1, tức $0 \le \ell \le n - 1$.

– Các điện tử có tên riêng theo các giá trị của ℓ. Với $\ell = 0$ gọi là điện tử s. Với $\ell = 1$ gọi là điện tử p. Với $\ell = 2$ gọi là điện tử d. Với $\ell = 3$ gọi là điện tử f.

– Số lượng tử phụ liên quan đến sự lượng tử hoá các moment động lượng quỹ đạo:

$$\overrightarrow{\sigma_0} = \vec{r} \wedge \mu\vec{v} \text{ với } \left|\overrightarrow{\sigma_0}\right| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\frac{h}{2\pi} = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$$

c) Số lượng tử từ m_ℓ

– Nhận các giá trị nguyên từ $-\ell$ đến $+\ell$, tức $-\ell \leq m \leq +\ell$.

Với $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ Với $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, +1$ tức 3 giá trị. Tổng quát, ứng với một giá trị của ℓ có $2\ell+1$ giá trị của m_ℓ.

– Số lượng tử từ liên quan đến sự lượng tử hoá các hình chiếu lên trục oz của vec tơ moment động lượng quỹ đạo $\sigma_{oz} = m_\ell\hbar = m_\ell\dfrac{h}{2\pi}$. Sự lượng tử hoá này được chứng minh bằng thực nghiệm khi nguyên tử được đặt trong từ trường $\vec{B}$. Trục oz là hướng của từ trường $\vec{B}$.

Sự lượng tử hoá kép này của $\left|\overrightarrow{\sigma_0}\right|$ và σ_{oz} có thể được hệ thống hoá như sau:

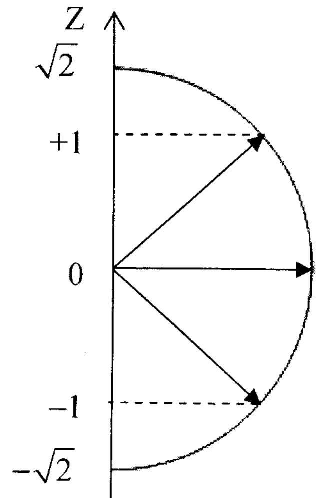
Lấy trường hợp $\ell = 1$ và m = –1, 0, +1. Ta có:

$$\left|\overrightarrow{\sigma_0}\right| = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar \text{ và } \sigma_{oz} = m_\ell\hbar \text{ với } m_\ell = -1, 0, +1$$

Do đối xứng quay trên trục oz, ta vẽ nửa đường tròn tâm O, bán kính $\sqrt{2}$ với đơn vị tuỳ ý. Bằng đơn vị đó đặt lên trục OZ các điểm +1, 0, –1, ta dựng một cách dễ dàng hướng có thể có của vectơ $\overrightarrow{\sigma_0}$ đối với trục OZ (Hình 1–11).

Tóm lại, ba số lượng tử n, ℓ, m_ℓ liên quan đến sự lượng tử hoá các đại lượng vật lý sau: n đối với năng lượng. ℓ đối với $\left|\overrightarrow{\sigma_0}\right|$. m_ℓ đối với σ_{oz}

Ba số lượng tử đó tuân theo các điều kiện: n là số nguyên dương ℓ là số nguyên dương hoặc bằng không với $0 \leq \ell \leq n-1$. m_ℓ là số nguyên dương, âm hoặc bằng không với $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$



Hình 1–11

d) Trạng thái của nguyên tử:

Các số liệu của 3 số lượng tử n, ℓ, m_ℓ xác định trạng thái của hệ. Nói một cách khác, trạng thái của hệ được xác định bởi bộ ba số lượng tử n, ℓ, m_ℓ.

Ứng với một mức năng lượng (n đã cho), có n giá trị của ℓ (từ 0 đến n – 1) và mỗi giá trị của ℓ lại có $2\ell+1$ giá trị của m_ℓ. Như vậy số các bộ ba n, ℓ, m_ℓ hoặc trạng thái bằng n^2.

Mỗi mức n cho n^2 trạng thái của hệ. n^2 trạng thái này có chung một mức năng lượng $E_n = -\dfrac{13,6}{n^2}$ (eV), nên người ta nói n^2 trạng thái này bị suy biến.

3.2.3. Các orbital nguyên tử (AO)

a) Định nghĩa: Orbital nguyên tử của nguyên tử kiểu hydro là các hàm riêng của phương trình Schrodinger tương ứng $H\psi = E\psi$, trong đó H là toán tử hamilton của nguyên tử kiểu hydro.

b) Cấu trúc của các AO: Chúng ta đã thấy việc giải phương trình Schrodinger làm xuất hiện bộ ba số lượng tử n, ℓ, m_ℓ mà các hàm riêng phụ thuộc ba số nguyên đó. Vì thế các hàm riêng này được ký hiệu $\psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi)$.

Ở trên chúng ta đã giả thiết $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r).Y(\theta,\varphi)$ và $Y(\theta,\varphi)$ là tích của hàm của θ và hàm của φ. Người ta cũng đã chứng minh rằng:

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r).Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$$

Phần *hàm xuyên tâm R* của AO chỉ phụ thuộc vào các số lượng tử n, ℓ.

Phần *hàm góc Y* của AO chỉ phụ thuộc vào các số lượng tử ℓ, m_ℓ.

Hai phần đó của hàm sóng có thể được chuẩn hoá riêng biệt:

$1 = \int_\infty |\psi|^2 d\tau$, trong toạ độ cầu $d\tau = r^2 dr \sin\theta.d\theta.d\varphi$, nên $1 = \int_\infty |RY|^2 r^2 dr \sin\theta.d\theta.d\varphi$,

tách hai hàm và chuẩn hoá: $\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1$ và $\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} |Y(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta.d\theta.d\varphi = 1$

c) Tên gọi các AO: Mỗi AO có tên gọi theo các số lượng tử n và ℓ cũng như theo hình dáng của nó: Với n = 1 và $\ell = 0$: AO được gọi là 1s: số 1 là giá trị của n chữ s tương ứng với $\ell = 0$. Với n = 2 và $\ell = 0$: AO được gọi là 2s, $\ell = 1$ AO: được gọi là 2p. Vì với $\ell = 1$, ta có 3 giá trị của m_ℓ: −1, 0, +1 nên 3 AO được ký hiệu $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (x, y, z là trục đối xứng của các AO tương ứng đó). Với n = 3 $\ell = 0$ ta có AO 3s, $\ell = 1$ ta có 3 AO $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $\ell = 2$ ta có 5 AO: $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$.

d) Biểu thức giải tích của các AO: Đặt $a = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,0529\ nm$ (bán kính Bohr) ta được biểu thức các hàm xuyên tâm được cho trong bảng sau (đến n = 3):

Số lượng tử		AO	$R_{n,l}(r)$	$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$	$\frac{E_n}{z^2} kJmol^{-1}$
n	l				
1	0	1s	$2\left(\frac{z}{a}\right)^{3/2} e^{-zr/a}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	−1312
2	0	2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{z}{a}\right)^{3/2}\left(1-\frac{zr}{2a}\right)e^{-zr/2a}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	−328

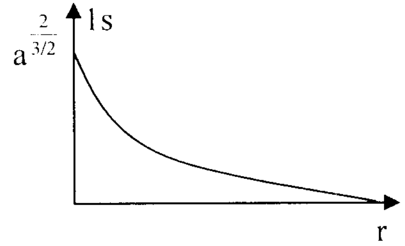
Số lượng tử n	Số lượng tử l	AO	$R_{n,l}(r)$	$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$	$\frac{E_n}{z^2} kJmol^{-1}$
	1	$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{z}{a}\right)^{5/2} re^{-zr/2a}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$	–328
	1	$2p_y$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{z}{a}\right)^{5/2} re^{-zr/2a}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi$	–328
	1	$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{z}{a}\right)^{5/2} re^{-zr/2a}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$	–328
3	0	3s		$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	–146
	1	$3p_x$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$	–146
	1	$3p_y$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi$	–146
	1	$3p_z$		$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$	–146
	2	$3d_{z^2}$		$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$	–146
	2	$3d_{x^2-y^2}$		$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\varphi$	–146
	2	$3d_{xy}$		$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\varphi\sin 2\varphi$	–146
	2	$3d_{yz}$		$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$	–146
	2	$3d_{zx}$		$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$	–146

e) Nghiên cứu phần hàm xuyên tâm: Vì giới hạn của giáo trình ta chỉ xét các AO 1s, 2s và 2p. Ta đã có:

$dP_r = R^2r^2dr$ là xác suất có mặt của điện tử trong một hướng θ, φ đã cho và ở khoảng cách gồm giữa r và r + dr từ hạt nhân. Ta có các trường hợp:

– AO 1s: $R_{1s} = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$ là hàm mũ giảm (hình 1–12) và

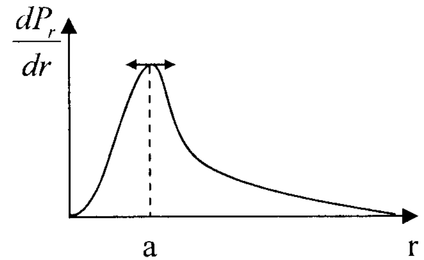
$\frac{dP_r}{dr} = R^2 r^2 = \frac{4}{a^3} e^{-2r/a} r^2$ (hình 1–13).



Hình 1–12

Ta nhận thấy rằng xác suất có mặt của điện tử đi qua một cực đại với $\frac{d^2P_r}{dr^2} = 0$, cụ thể là:

$\frac{d^2P_r}{dr^2} = \frac{4}{a^3} e^{-\frac{2r}{a}} \left(-\frac{2}{a} r^2 + 2r \right) = 0$, tức r = a. Ta thấy tầm quan trọng của thông số a. Trong trường hợp AO kiểu s, xác suất tìm thấy điện tử không phụ thuộc vào biến số góc, tức nó có đối xứng cầu.

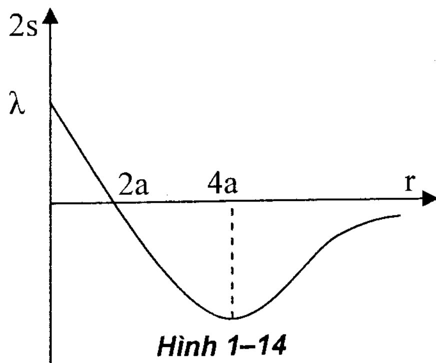


Hình 1–13

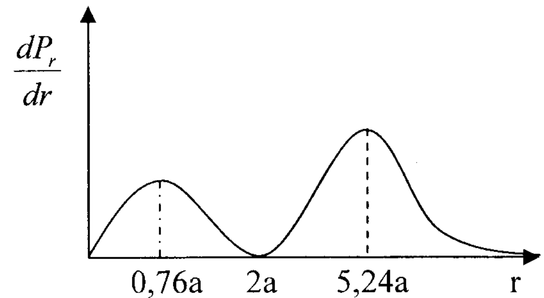
$dP = \psi^2 d\tau = R^2 4\pi r^2 dr$ là xác suất có mặt điện tử trong lớp vỏ hình cầu bán kính r và độ dày dr.

– AO 2s: Phần xuyên tâm có dạng:

$2s = \lambda \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a}$ với $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2a^{3/2}}}$. Hàm sóng bị triệt tiêu ở r = 2a. Người ta gọi điểm đó là *điểm nút*. Mặt cầu có bán kính r = 2a được gọi là *mặt nút* (Hình 1–14).



Hình 1–14



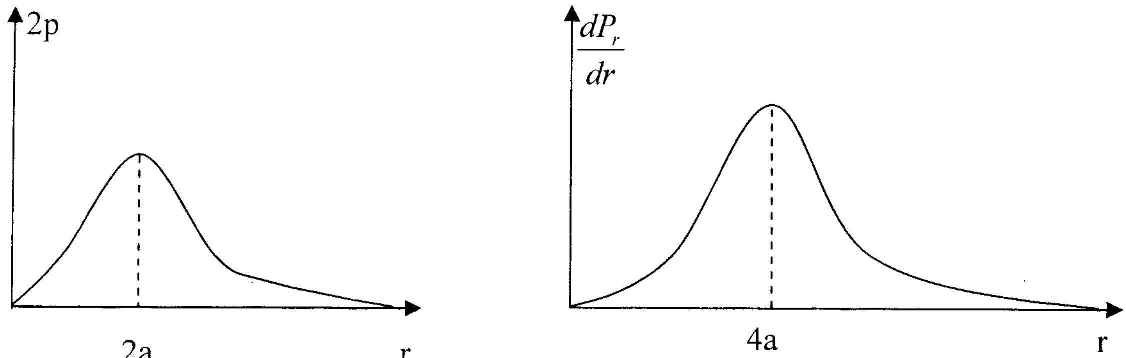
Hình 1–15

Ta nghiên cứu sự phân bố $\frac{dP_r}{dr}$ theo bán kính: $\frac{dP_r}{dr} = \lambda^2 \left(1 - \frac{r}{2a} \right)^2 e^{-r/a} r^2$.

Sự phân bố này bằng không ở r = 2a và có hai cực đại có thể tính được bằng cách lấy đạo hàm. Các kết quả trình bày trên hình 1–15.

–AO 2p: Hàm xuyên tâm là như nhau đối với cả ba AO 2p: $2p = \lambda r e^{-r/2a}$ với $\lambda = \frac{1}{2\sqrt{6}a^{5/2}}$.

Từ đó, ta có thể vẽ đồ thị hàm 2p và xác suất $\frac{dP_r}{dr}$ (Hình 1–16).



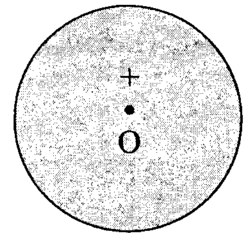
Hình 1–16

f) Nghiên cứu phần hàm góc

Sự phân bố của điện tử trong nguyên tử theo góc là rất quan trọng khi xem xét liên kết hoá học. Ta thấy (từ bảng trên) sự phân bố này không phụ thuộc vào số lượng tử chính. Người ta thường sử dụng khái niệm orbital nguyên tử (AO) để chỉ hàm sóng theo biểu diễn góc với định nghĩa sau:

Orbital nguyên tử (theo biểu diễn góc của hàm sóng) là mặt được xác định bởi quỹ tích các điểm M mà $OM = |Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)|$ khi θ và φ thay đổi trong khoảng: $0 \le \theta \le \pi$ và $0 \le \varphi \le 2\pi$. Điểm O là hạt nhân nguyên tử.

Từ định nghĩa đó ta xét các trường hợp sau:

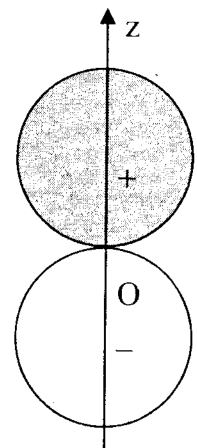


Hình 1–17

– AO s: Phần góc Y của hàm sóng không phụ thuộc số lượng tử chính n nên nó có giá trị như nhau đối với 1s, 2s, 3s,... Đó là $s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. Ta thấy s không phụ thuộc θ và φ, tức $OM = |Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)| = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. Vậy AO s là mặt cầu tâm O bán kính $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ (Hình 1–17).

Hàm Y dương được đánh dấu trên hình vẽ bằng dấu +. Sự phân bố điện tử s là đối xứng cầu, tức đẳng hướng.

– AO p: Có 3 AO p



Hình 1–18

□ $p_z = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$ do đó $OM = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$, góc φ không có mặt cho nên mặt biểu diễn AO quay quanh trục z và vì thế gọi AO này là p_z. Ta chỉ cần nghiên cứu đường kinh tuyến trong mặt phẳng chứa trục z và ta thu được hai vòng tròn tiếp xúc nhau ở O có tâm trên trục OZ và bán kính $\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}}$ (Hình 1–18).

Như vậy AO p_z gồm hai mặt cầu bán kính $\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}}$ tâm nằm trên trục Oz, tiếp xúc nhau ở điểm O.

Với mặt cầu phía trên, $0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}$, $\cos\theta \ge 0$, hàm sóng có dấu dương, ta đánh dấu +.

Với mặt cầu phía dưới, $\cos\theta \le 0$, hàm sóng có dấu âm, ta đánh dấu –. Mặt xy là *mặt nút* vì trên mặt đó xác suất có mặt điện tử bằng 0. Đó là *mặt phản đối xứng* đối với p_z nhưng là *mặt đối xứng* đối với mật độ điện tử p_z. Sự phân bố điện tử p_z là bất đẳng hướng: hướng Oz là hướng ưu tiên. Đó là lý do người ta gọi AO này là p_z.

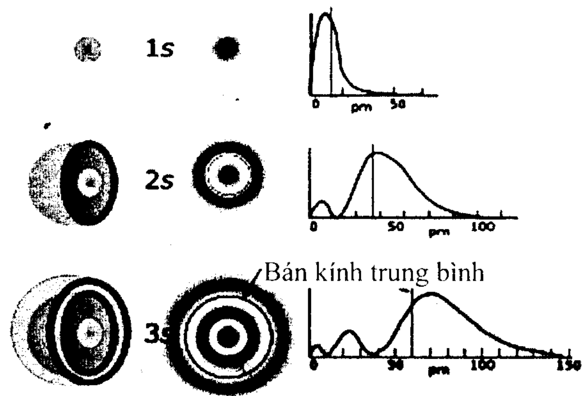
• p_x, p_y : Các AO này tương tự p_z (bằng cách đổi biến số). Khi đổi biểu thức giải tích của các AO này sang hệ toạ độ đề các, ta sẽ thu được:

$$p_x = \lambda\frac{x}{r},\ p_y = \lambda\frac{y}{r},\ p_z = \lambda\frac{z}{r}$$

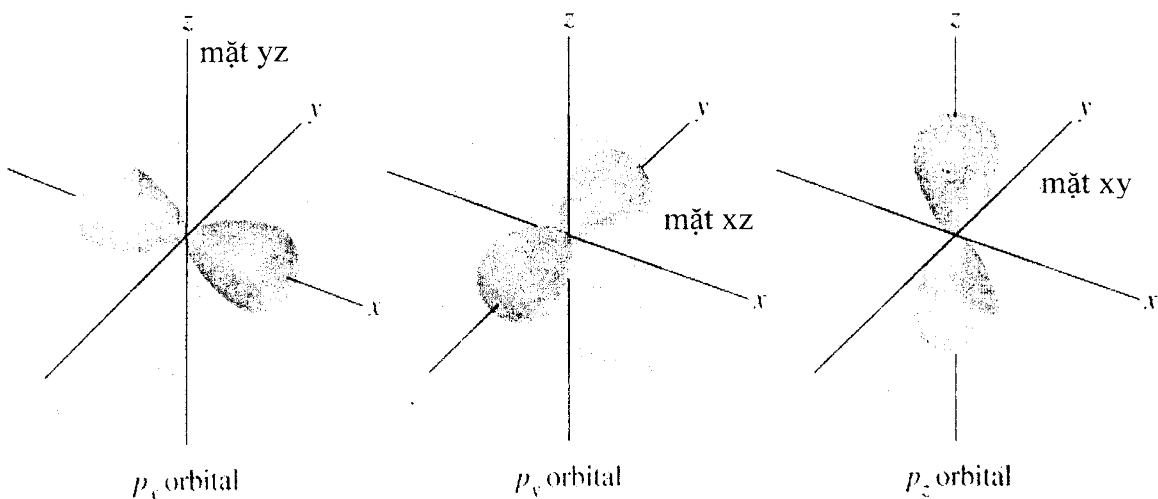
với $\lambda = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$ và $r = \left(x^2 + y^2 + z^2\right)^{1/2}$

Dưới dạng giải tích đó, ta thấy rõ tính tương tự của các AO này. Ta có thể suy diễn từ AO này sang AO khác bằng một phép quay 90^0.

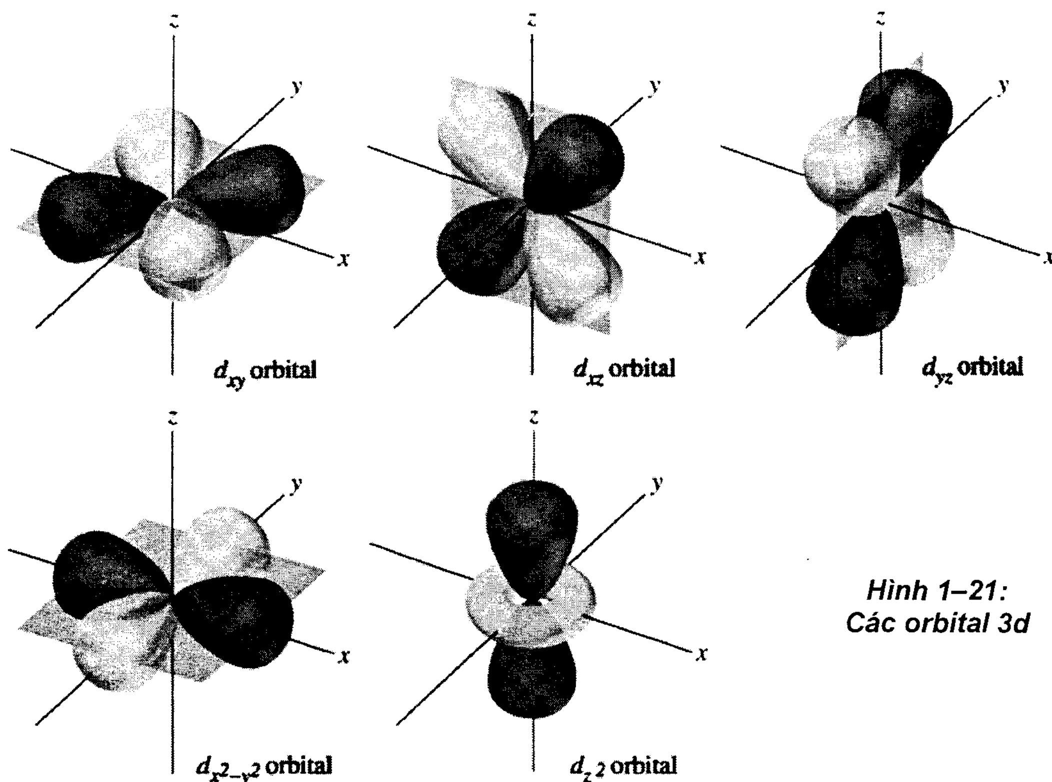
Kết hợp cả hàm xuyên tâm và hàm góc, người ta xây dựng hình dáng các AO trong không gian như chỉ ra trong các hình 1–19, 1–20, 1–21



Hình 1–19: Các orbital s



Hình 1–20: Các orbital 2p



Hình 1–21: Các orbital 3d

4. NGUYÊN TỬ NHIỀU ĐIỆN TỬ

4.1. Phương pháp gần đúng Slater

Phương trình sóng Schrodinger đã áp dụng rất tốt cho nguyên tử kiểu hydro: nguyên tử có một điện tử. Đối với nguyên tử nhiều điện tử, nổi lên vấn đề là lực đẩy giữa các điện tử và bài toán trở nên phức tạp không thể giải quyết được. Vì thế Slater khắc phục khó khăn đó bằng phương pháp gần đúng: giải bài toán cho từng điện tử i chuyển động trong trường gây ra bởi hạt nhân và các điện tử khác, xem cả hệ đó như một hạt nhân có *điện tích hiệu dụng* z_i^*, tức: $z_i^* = z - \sigma_i$, ở đây σ_i là *hằng số chắn* đối với điện tử nghiên cứu.

Nhờ phương pháp đó, ta đã thay thế việc giải phương trình Schrodinger đối với nguyên tử nhiều điện tử (không có khả năng về mặt toán học) bằng việc giải Z phương trình Schrodinger cho nguyên tử một điện tử kiểu hydro (Z là số điện tử trong nguyên tử).

Với điện tử i, ta có phương trình: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{Z_i^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)\varphi(i) = E_i\varphi(i)$ với $z_i^* = z - \sigma_i$, trong đó phần góc của hàm sóng không thay đổi, còn phần xuyên tâm thì thay đổi và nghiệm của phương trình xuyên tâm có dạng: $R(r) = r^{n_i^*-1}\exp(-Z_i^* r / n_i^*)$, n_i^* là *số lượng tử chính hiệu dụng* của điện tử thứ i. Quan hệ giữa n và n_i^* như sau:

n	1	2	3	4	5	6
n_i^*	1	2	3	3.7	4	4,2

Hàm sóng tổng quát được viết: $\psi(1,2,3,...Z) = \varphi(1).\varphi(2).\varphi(3)....\varphi(Z)$

Năng lượng toàn phần của Z điện tử trong nguyên tử là $E(eV) = \sum_{i=1}^{Z} -13,6\left(\frac{z_i^*}{n_i^*}\right)^2$

4.2. Quy tắc Slater

Quy tắc này cho phép tính hằng số chắn của mỗi điện tử trong nguyên tử khi biết các số lượng tử của nó. Các điện tử được phân thành các nhóm i:

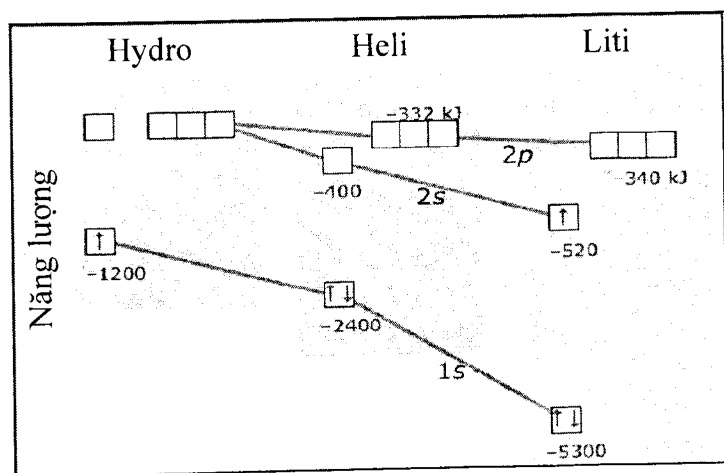
(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s,5p) (5d) (5f)...

Ví dụ cần tính hằng số chắn σ_i của điện tử thuộc nhóm i của lớp n (n là số lượng tử chính). Sự đóng góp của các điện tử còn lại vào σ_i như sau:

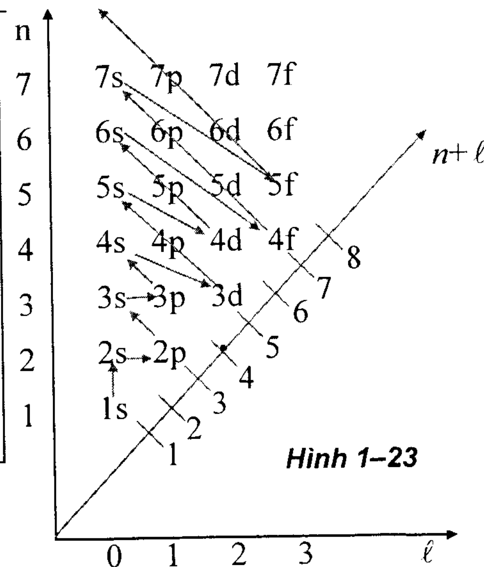
- 0,35 đối với e cùng nhóm (0,30 với e cùng nhóm 1s).
- 0 đối với e của các nhóm cao hơn (i + 1, i + 2,...).
- 0,85 đối với tất cả các e nhóm (s,p) của lớp n – 1 (lấy 1 đối với nhóm (d) hoặc (f).
- 1 với tất cả e các nhóm n – 2, n – 3,...

4.3. Các orbital

Các orbital điện tử thu được giống các orbital cùng kiểu đối với nguyên tử hydro. Nó được gọi là các *orbital giống hydro*. So sánh với nguyên tử hydro, phần góc của orbital nguyên tử nhiều điện tử không thay đổi, nhưng phần xuyên tâm thì khác như đã nêu trên.



Hình 1–22



Hình 1–23

4.4. Năng lượng các orbital

Chúng ta đã thấy việc giải phương trình Schrodinger với nguyên tử hydro cho năng lượng các orbital và các orbital cùng số lượng tử chính n bị suy biến, tức có cùng mức năng lượng. Trong nguyên tử nhiều điện tử do điện tích hạt nhân tăng, lực hút của hạt nhân đối với e tăng. Vì thế, khi Z tăng, năng lượng các orbital thấp hơn (âm hơn) và do hiệu ứng chắn phụ thuộc vào n và ℓ, năng lượng các orbital cùng số lượng tử chính n nhưng ℓ khác nhau không còn suy biến nữa, tức khác nhau (hình 1–22). Bằng tính toán, có đối chiếu với thực nghiệm quang phổ, người ta đã xác định được quy tắc sắp xếp các phân mức năng lượng từ thấp đến cao (*quy tắc Klescovski*). Quy tắc này được phát biểu như sau:

– $E_{n,\ell}$ tăng theo tổng $n+\ell$.

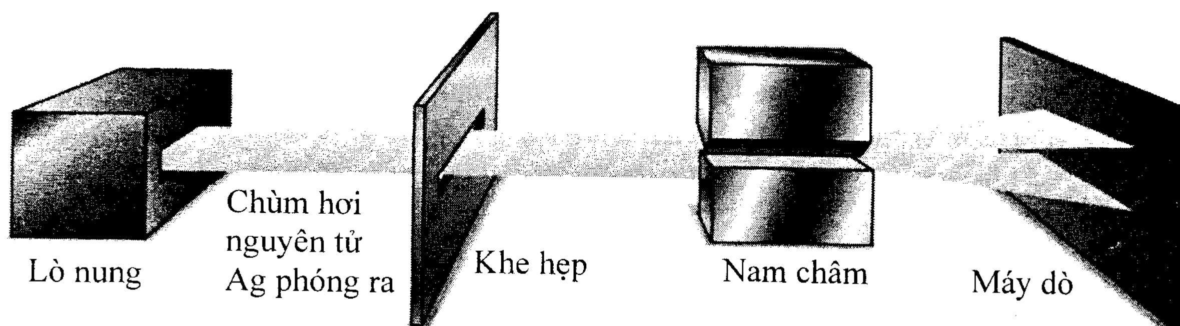
– Nếu các $E_{n,\ell}$ có $n+\ell$ bằng nhau thì $E_{n,\ell}$ tăng theo n.

Hình 1-23 chỉ rõ thứ tự các phân mức năng lượng tăng theo chiều mũi tên đỏ zigzag: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p…

5. SPIN

5.1. Sự tồn tại spin: Các thí nghiệm chứng minh sự tồn tại của spin là:

– Thực nghiệm của Stern và Gerlach (hình 1–24): Khi cho chùm nguyên tử Ag thoát ra từ lò nung đi qua một từ trường mạnh, nó bị tách thành hai chùm.



Hình 1–24

– Thí nghiệm về cộng hưởng từ điện tử.

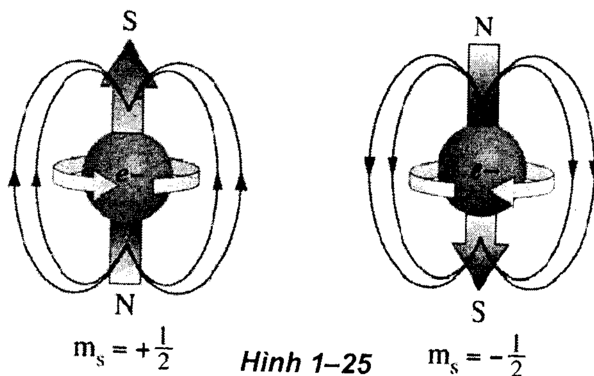
– Hành vi của các nguyên tử trong từ trường.

– Cấu trúc của các vạch quang phổ tế vi khi đặt các nguyên tử trong từ trường.

5.2. Định nghĩa spin

Năm 1925 Uhlenbeck và Goudsmit đã đưa ra giả thuyết về spin, sau đó Dirac bổ sung bằng lý thuyết và giải thích như sau:

Điện tử có moment động lượng quỹ đạo $\overrightarrow{\sigma_0}$ khi quay xung quanh hạt nhân thì cũng phải có moment động lượng spin $\overrightarrow{\sigma_s}$ khi tự quay xung quanh trục riêng của nó (hình 1–25). $\overrightarrow{\sigma_s}$ cũng tuân theo



Hình 1–25

quy tắc lượng tử hoá: $\left|\overrightarrow{\sigma_s}\right| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ và $\sigma_{sz} = m_s\hbar$, ở đây s được gọi là *số lượng tử spin* có giá trị $\frac{1}{2}$ còn m_s là số *lượng tử từ spin*, được định nghĩa $-s \le m_s \le s$, tức $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

Như vậy, để mô tả một điện tử trong nguyên tử, ba số lượng tử từ phương trình Schrodinger là chưa đủ, mà cần phải đưa thêm vào số lượng tử thứ tư: số lượng tử spin, tức *muốn mô tả đầy đủ một điện tử phải có bốn số lượng tử*: n, l, m và m_s.

6. CẤU HÌNH ĐIỆN TỬ CỦA NGUYÊN TỬ

6.1. Các qui tắc xây dựng nguyên tử

Các quy tắc xây dựng nguyên tử, hay còn gọi là *aufbau rules* (tiếng Đức aufbau có nghĩa là xây dựng), là các quy tắc viết cấu hình điện tử của nguyên tử. Theo các quy tắc đó ta có thể viết cấu hình điện tử của bất kỳ nguyên tố hoá học nào trong bảng hệ thống tuần hoàn. Đó cũng chính là quy tắc xây dựng bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học.

Nó gồm ba nguyên lý và quy tắc sau:

6.1.1. Nguyên lý ngoại trừ Pauli

a) Phát biểu nguyên lý: Trong một nguyên tử không thể có hai điện tử có chung cả 4 số lượng tử.

b) Hệ quả: Giả sử trong nguyên tử có hai điện tử chung nhau ba số lượng tử: n, ℓ, m_ℓ. Trạng thái của hai điện tử này được biểu diễn trên sơ đồ năng lượng bởi một ô được gọi là *ô lượng tử* □. Theo nguyên lý Pauli số lượng tử thứ tư m_s phải khác nhau tức $\pm \frac{1}{2}$.

Hai điện tử này được biểu diễn bằng hai mũi tên ngược chiều [↑↓]. Từ đó ta thấy mỗi ô lượng tử *chỉ có thể chứa tối đa hai e* và ta sẽ tính số điện tử tối đa có thể có trong một phân lớp (ứng với số lượng tử phụ ℓ) và một lớp (ứng với số lượng tử chính n):

– Số điện tử tối đa ứng với một phân lớp ℓ: Ứng với một giá trị của ℓ có $2\ell + 1$ giá trị của m_ℓ. Vậy số điện tử tối đa ứng với một phân lớp là $2(2\ell+1)$ e, tức:

Phân lớp s ($\ell = 0$) có tối đa 2e, phân lớp p($\ell = 1$) có tối đa 6 e, phân lớp d ($\ell = 2$) có tối đa 10 e, phân lớp f ($\ell = 3$) có tối đa 14 e,...

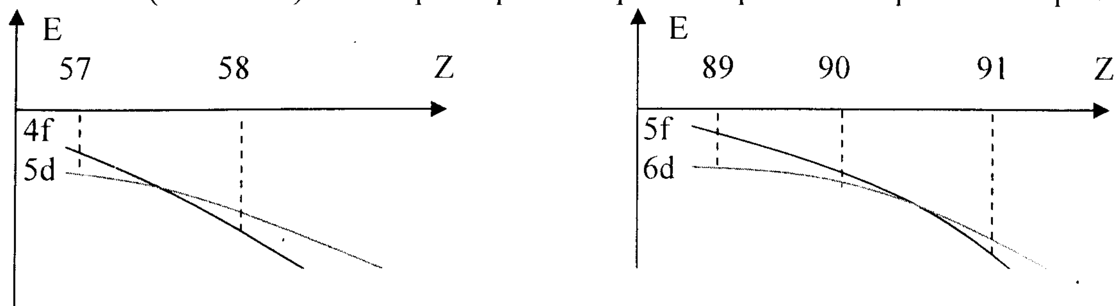
– Số điện tử tối đa ứng với một lớp n: bằng tổng số điện tử tối đa của các phân lớp tức:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2(1+3+5+...+2n-1) = 2n^2$$. Vậy:

Với n = 1 (lớp K) có tối đa 2 e, n = 2 (lớp L) có tối đa 8 e, n = 3 (lớp M) có tối đa 18 e,...

6.1.2. Nguyên lý vững bền

Khi xây dựng (aufbau, building up) nguyên tử từ hạt nhân và các điện tử, *các điện tử sẽ lần lượt điền đầy các phân mức có năng lượng thấp rồi mới đến các phân mức có năng lượng cao*. Thứ tự các phân mức năng lượng từ thấp đến cao được xác định theo quy tắc Klescovski (hình 1–23): 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p....



Hình 1–26: Sự biến đổi các phân mức năng lượng d và f theo Z

Ở đây có những ngoại lệ cần lưu ý: Khi n cao các phân mức năng lượng sít nhau, có sự đan chéo các phân mức năng lượng giữa 4f và 5d, giữa 5f và 6d (Hình 1–26), vì thế có ngoại lệ khi điền điện tử theo các phân mức. Ví dụ:

– Nguyên tố Z = 57 có....$6s^2\ 5d^1\ 4f^0$, nguyên tố Z = 58 có...$6s^2\ 4f^2 5d^0$.

– Nguyên tố Z = 89 có cấu hình...$7s^2 6d^1 5f^0$ nguyên tố Z = 90 vẫn là $7s^2 6d^2 5f^0$ sang nguyên tố Z = 91 mới thay đổi thứ tự phân mức năng lượng... $7s^2 6d^1 5f^2$.

6.1.3. Quy tắc Hund

Khi 2 e cùng điền vào 1 ô sẽ kèm theo một năng lượng dương: *năng lượng đẩy Coulomb* Π_c. Mặt khác, từ tính toán cơ học lượng tử, khi chúng điền vào hai ô khác nhau của cùng phân mức, chúng sẽ sinh ra một năng lượng âm: *năng lượng trao đổi* Π_e. Ví dụ với $2p^3$: cấu hình $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ có $3\Pi_e$ còn cấu hình $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$ sẽ có $1\Pi_c$ và $1\Pi_e$.

Để xét cấu hình thích hợp nhất, người ta dựa vào nguyên lý Paoly, tìm tất cả các *trạng thái vi mô* (microstates) tức các khả năng phân bố các e trên mỗi phân mức và tính tổng năng lượng $\Pi = \sum \Pi_{c(i)} + \sum \Pi_{c(i)}$ ứng với mỗi cấu hình e. Cấu hình ứng với $|\Pi|$ lớn nhất sẽ có năng lượng thấp nhất. Đó là cấu hình có độ bội cực đại. Độ bội (multiplicity) của một cấu hình bằng số e độc thân cộng 1 (vấn đề này sẽ được đi sâu khi xét số hạng của nguyên tử và quang phổ tế vi). Từ các tính toán người ta rút ra quy tắc Hund: *Ở trạng thái cơ bản, các điện tử trong một phân mức năng lượng được phân bố sao cho tổng spin là cực đại.*

6.2. Viết cấu hình điện tử

Ta có thể viết dưới dạng chữ hoặc dạng ô hoặc cả hai tuỳ yêu cầu cần phải nêu lên tính chất nào. Thường dạng ô chỉ viết đối với lớp vỏ ngoài cùng đang dở dang để áp dụng quy tắc Hund. Ví dụ cấu hình điện tử bằng chữ của mười nguyên tố đầu (Z = 1 ÷ 10) trong bảng hệ thống tuần hoàn như sau.

H	Z = 1	$\mathbf{1s^1}$	C	Z = 6	$1s^2 2s^2 2p_x^1 \mathbf{2p_y^1}$
He	Z = 2	$\mathbf{1s^2}$	N	Z = 7	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 \mathbf{2p_z^1}$
Li	Z = 3	$1s^2 2s^1$	O	Z = 8	$1s^2 2s^2 \mathbf{2p_x^2} 2p_y^1 2p_z^1$
Be	Z = 4	$1s^2 2s^2$	F	Z = 9	$1s^2 2s^2 2p_x^2 \mathbf{2p_y^2} 2p_z^1$
B	Z = 5	$1s^2 2s^2 \mathbf{2p_x^1}$	Ne	Z = 10	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 \mathbf{2p_z^2}$

Sang chu kỳ 2, 3, 4,... ta có thể dùng cấu hình rút gọn gồm ký hiệu khí trơ tương ứng và lớp vỏ điện tử dở dang (tức các điện tử hóa trị). Ví dụ:

O (Z = 12) Cấu hình đầy đủ: $1s^2 2s^2 2p^4$ Cấu hình rút gọn: $[He]2s^2 2p^4$

Thường người ta viết gộp các phân lớp của cùng một lớp lại với nhau vì sau khi đã điền e thì năng lượng của (n-1)d lại thấp hơn năng lượng của ns, ví dụ giữa 3d và 4s:

Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^1} 4s^2$	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^6} 4s^2$
Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^2} 4s^2$	Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^7} 4s^2$
V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^3} 4s^2$	Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^8} 4s^2$
Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^5 4s^1}$	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^{10} 4s^1}$
Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^5 4s^2}$	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^{10} 4s^2}$

Ta thấy ở Cr có hiện tượng *vội nửa bão hòa* và ở Cu có hiện tượng *vội bão hòa.*

CHƯƠNG 2

ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN VÀ BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

1. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

1.1. Tóm tắt lịch sử phát minh định luật tuần hoàn và bảng tuần hoàn

Vào khoảng giữa thế kỷ thứ 19, các nhà hoá học đã biết được khoảng 60 nguyên tố hoá học, trong đó có một số nguyên tố có tính chất giống nhau và người ta nói đó là các họ như: họ halogen, họ kiềm, họ kiềm thổ,...



Chân dung của Dmitri Ivanovic Mendeleev
(do Ilia Repin vẽ năm 1885)

Từ đó các nhà hoá học tìm cách phân loại các nguyên tố theo các tính chất giống nhau. Đó là các công trình của Chancourtois, Lothar Meyer,... Nhưng đến 1869, dựa trên 63 nguyên tố đã biết, D. I. Mendeleev mới đưa ra công trình quan trọng nhất: đó là định luật tuần hoàn các nguyên tố hoá học cùng với bảng phân loại các nguyên tố gồm 8 cột, theo thứ tự tăng dần của *khối lượng nguyên tử*. Để bảo đảm tính quy luật trong sự biến đổi tuần hoàn tính chất các nguyên tố, Mendeleev đã phải đảo một số nguyên tố, ví dụ Te = 127,6 đặt trước I = 126,9 và để lại nhiều ô trống với những tiên đoán về những nguyên tố chưa biết cùng với khối lượng nguyên tử, tính chất hoá học,... của chúng như Ga, Sc, ...

Về sau người ta đã tìm ra các nguyên tố đó và khẳng định tính đúng đắn của những tiên đoán thiên tài của D. I. Mendeleev.

1.2. Phát biểu định luật tuần hoàn các nguyên tố hoá học

Dạng hiện đại của định luật tuần hoàn các nguyên tố hoá học được phát biểu như sau:

Tính chất của các nguyên tố hoá học và các hợp chất của chúng biến thiên một cách tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân nguyên tử.

Ở thời Mendeleev, người ta chưa biết về hạt nhân nguyên tử, vì vậy định luật tuần hoàn thời đó dựa vào khối lượng nguyên tử nên có những ngoại lệ. Khi dùng điện tích hạt nhân thay cho khối lượng nguyên tử thì các ngoại lệ đó đã được khắc phục.

2. BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

Khi viết cấu hình điện tử của nguyên tử các nguyên tố hoá học, ta đã thấy rõ tính tuần hoàn trong cấu trúc vỏ điện tử theo Z (xem bảng dưới). Cấu trúc vỏ điện tử của nguyên tử lại quyết định mọi tính chất vật lý và hoá học của nguyên tố, do đó tính chất của các nguyên tố có tính tuần hoàn khi đi theo chiều tăng của điện tích hạt nhân Z.

Hiện nay người ta dùng phổ biến hai loại bảng tuần hoàn: Bảng dài và bảng ngắn.

2.1. Bảng dài

Hình 2–1 dưới đây là một loại bảng dài có ghi lớp vỏ điện tử hóa trị.

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1 H $1s^1$																	2 He $1s^2$
3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^22p^1$	6 C $2s^22p^2$	7 N $2s^22p^3$	8 O $2s^22p^4$	9 F $2s^22p^5$	10 Ne $2s^22p^6$
11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$
19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^14s^2$	22 Ti $3d^24s^2$	23 V $3d^34s^2$	24 Cr $3d^54s^1$	25 Mn $3d^54s^2$	26 Fe $3d^64s^2$	27 Co $3d^74s^2$	28 Ni $3d^84s^2$	29 Cu $3d^{10}4s^1$	30 Zn $3d^{10}4s^2$	31 Ga $4s^24p^1$	32 Ge $4s^24p^2$	33 As $4s^24p^3$	34 Se $4s^24p^4$	35 Br $4s^24p^5$	36 Kr $4s^24p^6$
37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^15s^2$	40 Zr $4d^25s^2$	41 Nb $4d^45s^1$	42 Mo $4d^55s^1$	43 Tc $4d^55s^2$	44 Ru $4d^75s^1$	45 Rh $4d^85s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}5s^1$	48 Cd $4d^{10}5s^2$	49 In $5s^25p^1$	50 Sn $5s^25p^2$	51 Sb $5s^25p^3$	52 Te $5s^25p^4$	53 I $5s^25p^5$	54 Xe $5s^25p^6$
55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 *La $5d^16s^2$	72 Hf $5d^26s^2$	73 Ta $5d^36s^2$	74 W $5d^46s^2$	75 Re $5d^56s^2$	76 Os $5d^66s^2$	77 Ir $5d^76s^2$	78 Pt $5d^96s^1$	79 Au $5d^{10}6s^1$	80 Hg $5d^{10}6s^2$	81 Tl $6s^26p^1$	82 Pb $6s^26p^2$	83 Bi $6s^26p^3$	84 Po $6s^26p^4$	85 At $6s^26p^5$	86 Rn $6s^26p^6$
87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 †Ac $6d^17s^2$	104 Rf $6d^27s^2$	105 Db $6d^37s^2$	106 Sg $6d^47s^2$	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	Unknown	114	Unknown	''116	Unknown	''118

*	58 Ce $4f^26s^2$	59 Pr $4f^36s^2$	60 Nd $4f^46s^2$	61 Pm $4f^56s^2$	62 Sm $4f^66s^2$	63 Eu $4f^76s^2$	64 Gd $4f^75d^16s^2$	65 Tb $4f^96s^2$	66 Dy $4f^{10}6s^2$	67 Ho $4f^{11}6s^2$	68 Er $4f^{12}6s^2$	69 Tm $4f^{13}6s^2$	70 Yb $4f^{14}6s^2$	71 Lu $4f^{14}5d^16s^2$
†	90 Th $6d^27s^2$	91 Pa $5f^26d^17s^2$	92 U $5f^36d^17s^2$	93 Np $5f^46d^17s^2$	94 Pu $5f^67s^2$	95 Am $5f^77s^2$	96 Cm $5f^76d^17s^2$	97 Bk $5f^97s^2$	98 Cf $5f^{10}7s^2$	99 Es $5f^{11}7s^2$	100 Fm $5f^{12}7s^2$	101 Md $5f^{13}7s^2$	102 No $5f^{14}7s^2$	103 Lr $5f^{14}6d^17s^2$

Hình 2–1

Bảng dài gồm 18 cột, ứng với 16 nhóm và 7 hàng, ứng với 7 chu kỳ. Số của nhóm ứng với số điện tử hoá trị (điện tử có thể tham gia liên kết hóa học), cũng là số oxy hoá dương cực đại, của các nguyên tố trong nhóm đó. Số của chu kỳ ứng với số lớp điện tử của các nguyên tố trong chu kỳ đó. Ngoài ra ở phía dưới bảng còn có hai dòng gọi là họ lantanit và họ actinit vì chúng có cấu trúc hai lớp vỏ điện tử ngoài cùng giống lantan và actini tương ứng, nên tính chất hoá học giống hệt nhau và giống hai nguyên tố tương ứng đó.

Ngoài việc phân chia các nguyên tố theo nhóm, chúng còn được phân chia theo họ s, p, d, f do chỗ điện tử cuối cùng khi xây dựng nguyên tử rơi vào phân mức năng lượng (s, p, d, f) tương ứng. Các nguyên tố thuộc các họ đó có những tính chất vật lý và hóa học gần giống nhau (hình 2–2).

2.1.1. Các nhóm: Có hai loại nhóm: nhóm A và nhóm B. Nhóm A gồm các nguyên tố s và p, nhóm B gồm các nguyên tố d và f. Các nguyên tố nhóm B còn được gọi là *các nguyên tố chuyển tiếp.*

- Hai nhóm thuộc họ s: Nhóm 1A và 2A là hai cột đầu, chúng có lớp vỏ điện tử ngoài cùng tương ứng là ns^1 và ns^2. Đây là các nguyên tố kim loại mạnh điển hình.

– Sáu nhóm thuộc họ p: Từ nhóm 3A đến nhóm 8A, gồm các nguyên tố p, tức sáu cột cuối. Chúng có lớp vỏ e ngoài cùng từ $ns^2\ np^1$ đến $ns^2\ np^6$. Đa số chúng là phi kim hoặc phi kim mạnh điển hình. Nhóm cuối cùng, là khí trơ, có lớp điện tử ngoài cùng là $ns^2\ np^6$.

– Tám nhóm thuộc họ d: Gồm mười cột, mười nguyên tố đầu của các cột này có cấu trúc vỏ điện tử như chỉ ra dưới đây:

		3d					4s	
Sc	[Ar]	↑					↑↓	$[Ar]3d^14s^2$
Ti	[Ar]	↑	↑				↑↓	$[Ar]3d^24s^2$
V	[Ar]	↑	↑	↑			↑↓	$[Ar]3d^34s^2$
Cr	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑	$[Ar]3d^54s^1$
Mn	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^54s^2$
Fe	[Ar]	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^64s^2$
Co	[Ar]	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^74s^2$
Ni	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^84s^2$
Cu	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$[Ar]3d^{10}4s^1$
Zn	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$[Ar]3d^{10}4s^2$

Chú ý mấy điểm đặc biệt sau:

+ Ở nhóm 6B (nguyên tố đầu là Cr) có hiện tượng ***vội nửa bão hoà*** phân mức d, nên có sự chuyển dịch một điện tử từ 4s vào 3d.

+ Ở nhóm 1B (nguyên tố đầu là Cu) có hiện tượng ***vội bão hoà***, nên có sự chuyển dịch một e từ 4s vào 3d.

+ Ba cột với 3 nguyên tố đầu Fe, Co, Ni tạo thành nhóm 8B, như vậy mỗi hàng không phải chỉ có một nguyên tố như các nhóm khác mà có một *bộ ba nguyên tố*.

+ Cột đầu là nhóm 3B, cột cuối là nhóm 2B. Số của nhóm B (cũng như của nhóm A) bằng số điện tử hóa trị của các nguyên tố nhóm đó.

IA 1	IIA 2	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	IB 11	IIB 12	IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIIA 18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds								

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Lantanit
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Actinit

Kim loại kiềm

KL kiềm thổ

KL chuyển tiếp

KL hậu chuyển tiếp

Khí trơ

nửa phi kim nửa kim loại

Halogen

Hình 2–2

2.1.2. Các chu kỳ: chu kỳ 1 chỉ có hai nguyên tố, chu kỳ 2 và 3 có 8 nguyên tố, chu kỳ 4 và 5 có 18 nguyên tố và cuối cùng chu kỳ 6 và 7 có 32 nguyên tố.

2.2. Bảng ngắn

Trong bảng ngắn, người ta ghép nhóm A và B cùng số thành một nhóm. Khi đó nhóm A được gọi là *phân nhóm chính*, nhóm B được gọi là *phân nhóm phụ*. Lưu ý một điều là: thứ tự tương đối của phân nhóm chính và phân nhóm phụ tuân theo quy tắc chung của bảng HTTH: kim loại mạnh ở bên trái kim loại yếu hơn hoặc phi kim ở bên phải. Vì thế, trong nhóm 1 và 2, phân nhóm chính ở bên trái, phân nhóm phụ ở bên phải. Từ nhóm 3 đến nhóm 8 thì ngược lại: phân nhóm phụ bên trái, phân nhóm chính bên phải.

BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC (DẠNG BẢNG NGẮN)

NHÓM / CHU KỲ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 1							2 He		
2	Li 3	Be 4	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	Na11	Mg 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18Ar		
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28
	29 Cu	30 Zn	31Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46
	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	Cs 55	Ba56	La 57 *	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78
	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89 **	Rf 104 ***	Db105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds110

*** Họ Lantanit**

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71

**** Họ Actinit**

Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lu 103

*** Các nguyên tố 104–110 từ nguồn: http://education.jlab.org/itselemental/index.html

3. SỰ TUẦN HOÀN CỦA TÍNH CHẤT CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC THEO CHIỀU TĂNG Z

Có rất nhiều tính chất biến thiên tuần hoàn. Ở đây ta chỉ xét một số tính chất vật lý điển hình, còn các tính chất hoá học sẽ được xét kỹ trong phần hoá học vô cơ.

3.1. Năng lượng ion hoá

Đó là năng lượng của phản ứng $X_k \rightarrow X_k^+ + e^-$, tức năng lượng cần thiết để tách một điện tử từ nguyên tử tự do ở dạng khí thành ion cũng dạng khí, ký hiệu là I_1 đơn vị đo là eV hoặc $kJmol^{-1}$. Ta cũng có thể tách liên tiếp các điện tử từ nguyên tử hoặc ion và các giá trị năng lượng tiêu tốn tương ứng là I_1, I_2, I_3,... Dĩ nhiên càng về sau năng lượng tiêu tốn càng cao do việc tách một điện tử từ một ion dương có điện tích ngày càng lớn.

Bảng dưới đây chỉ ra các năng lượng ion hoá I_1, I_2, I_3,..., I_{10} của 10 nguyên tố đầu tiên trong bảng hệ thống tuần hoàn (MJ/mol).

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I_1	1.3	2.4	0.5	0.9	0.8	1.1	1.4	1.3	1.7	2.1
I_2		5.3	7.3	1.7	2.4	2.3	2.8	3.4	3.4	4.0
I_3			12	15	3.7	4.6	4.6	5.3	6.0	6.1
I_4				21	25	6.2	7.5	7,5	8.4	9.4
I_5					33	38	9.4	11	11	12
I_6						47	53	13	15	15
I_7							64	71	18	19
I_8								84	92	23
I_9									106	115
I_{10}										130

Các điện tử bị tách khỏi lớp n = 1

Các điện tử bị tách khỏi lớp n = 2

Hình 2–3

Hình 2–4 trình bày giản đồ biểu diễn sự *biến đổi tuần hoàn của năng lượng ion hoá thứ nhất I_1* của tất cả các nguyên tố theo Z. Ta nhận thấy mấy đặc điểm sau:

– Trong từng chu kỳ khi Z tăng thì I_1 tăng. Đầu chu kỳ I_1 cực tiểu, cuối chu kỳ I_1 cực đại.

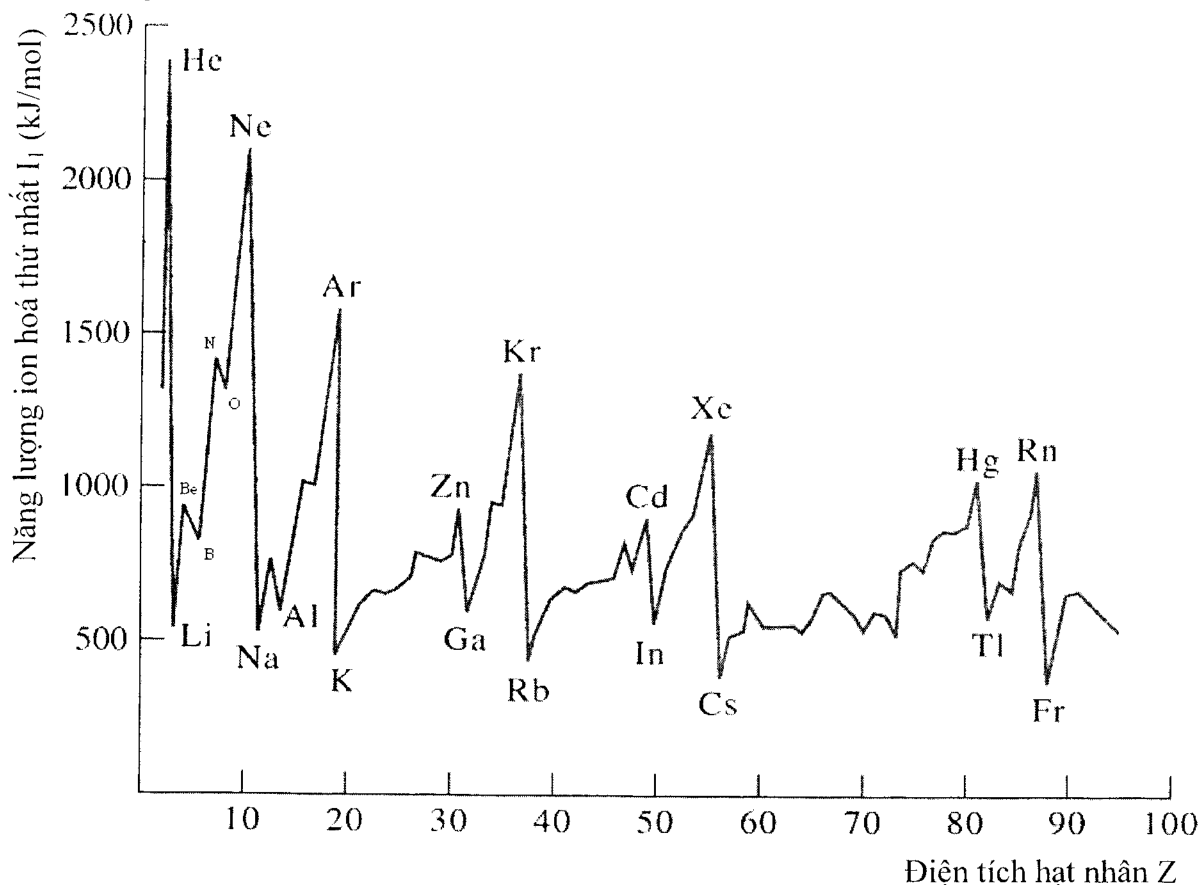
– Từ chu kỳ 2 trở đi ta thấy có sự tuần hoàn phụ trong mỗi chu kỳ. Ví dụ trong chu kỳ 2 có hai lần giảm I_1 từ Be sang B và từ N sang O. Điều đó được giải thích bởi tính bền tương đối của phân mức s bão hoà và phân mức p nửa bão hoà. Trong các chu kỳ sau còn có thêm sự thăng giáng I_1 cũng được giải thích tương tự bởi tính bền của phân mức d nửa bão hoà và bão hoà. Người ta nói đó là hiện tượng *tuần hoàn thứ cấp* hay *tuần hoàn nội*.

3.2. Ái lực điện tử

Đó là năng lượng giải phóng bởi phản ứng của một nguyên tử khí nhận một điện tử để thành ion âm cũng ở dạng khí: $X_k + e^- \rightarrow X_k^-$, được ký hiệu là A với A > 0. Chú ý ở đây không theo quy ước nhiệt động học, tức phản ứng toả nhiệt phải có dấu âm, nhưng ở đây ái lực điện tử lại có dấu dương.

Trên hình 2–5 trình bày các số liệu ái lực điện tử thứ nhất A_1 của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn. Ta thấy, trong mỗi chu kỳ, sự biến đổi A_1 theo Z cũng tăng dần

giống như I_1, chỉ khác ở chỗ cực tiểu và cực đại ở đây xê dịch một giá trị của Z do đặc điểm tính bền của các phân mức bão hoà và nửa bão hoà. Ví dụ cực tiểu ái lực điện tử không phải ở đầu chu kỳ như I_1 mà ở cuối chu kỳ (khí trơ) hoặc một cực tiểu khác không phải ở nhóm 6A như I_1 mà ở 5A.



Hình 2–4

Ái lực điện tử thứ nhất A_1 (kJ/mol) của các nguyên tố trong bảng HTTH

IA 1	IIA 2	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	IB 11	IIB 12	IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIIA 18
H 73																	He −21
Li 60	Be −19											B 27	C 122	N −7	O 141	F 328	Ne −29
Na 53	Mg −19											Al 43	Si 134	P 72	S 200	Cl 349	Ar −35
K 48	Ca −10	Sc 18	Ti 8	V 51	Cr 64	Mn	Fe 16	Co 64	Ni 112	Cu 118	Zn −47	Ga 29	Ge 116	As 78	Se 195	Br 325	Kr −39
Cs 47	Sr	Y 30	Zr 41	Nb 86	Mo 72	Tc 53	Ru 101	Rh 110	Pd 54	Ag 126	Cd −32	In 29	Sn 116	Sb 103	Te 190	I 295	Xe −41
Rb 45	Ba	La	Hf	Ta 31	W 79	Re 14	Os 106	Ir 101	Pt 205	Au 223	Hg −61	Tl 20	Pb 35	Bi 91	Po 183	At 270	Rn −41
Fr 44	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt									

Hình 2–5

3.3. Độ âm điện

Độ âm điện là một đại lượng đặc trưng cho khả năng lôi kéo điện tử của một nguyên tử khi liên kết với một nguyên tử khác. Có thể xem độ âm điện như thước đo của tính phi kim: độ âm điện càng lớn thì tính phi kim càng mạnh và ngược lại.

Có hai thang đo độ âm điện: thang Mulliken và thang Pauling.

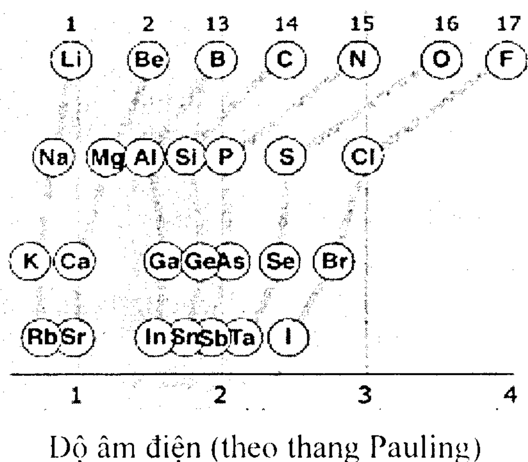
– Thang Mulliken về độ âm điện được định nghĩa bởi công thức:

$$\chi_M = \frac{I_1 + A_1}{2}$$

I_1 và A_1 được biểu diễn bằng eV chứ không phải bằng kJ/mol ($1eV = 1,602.10^{-19}$ J).

– Thang Pauling được sử dụng nhiều hơn vì sự đơn giản của con số. Mối liên hệ giữa độ âm điện theo hai thang đó là:

$$\chi_P = 0,34\chi_M - 0,21$$



Độ âm điện (theo thang Pauling)

Hình 2–6

Trên hình 2–6 và hình 2–15 (cuối chương) trình bày biến thiên độ âm điện của các nguyên tố theo thang Pauling, qua đó ta thấy rõ sự biến thiên tuần hoàn của độ âm điện theo Z. Cũng giống như năng lượng ion hóa thứ nhất và ái lực điện tử: Độ âm điện tăng khi đi từ đầu đến cuối chu kỳ và giảm khi đi từ trên xuống trong các nhóm A (phân nhóm chính).

3.4. Bán kính nguyên tử và ion

3.4.1. Định nghĩa

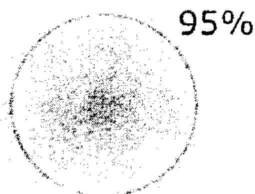
a) Bán kính nguyên tử được xác định khác nhau tuỳ theo tính chất của mỗi nguyên tố hoá học và trạng thái tồn tại của chúng.

– Nếu là nguyên tử tự do như H chẳng hạn, người ta quy ước bán kính nguyên tử là bán kính hình cầu mà trong đó xác suất có mặt của điện tử chiếm 95% (hình 2–7).

– Nếu nguyên tố hoá học tồn tại dạng đơn chất liên kết cộng hoá trị thì bán kính nguyên tử được xác định theo công thức:

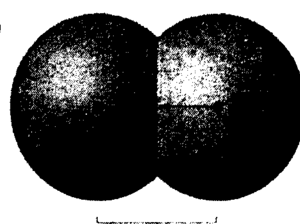
$r_c = \frac{d}{2}$, d là khoảng cách hai nguyên tử (hai hạt nhân), như chỉ ra trên hình 2–8. Ví dụ r_c của H, C tương ứng là 0,037; 0,077 nm.

Bán kính nguyên tử

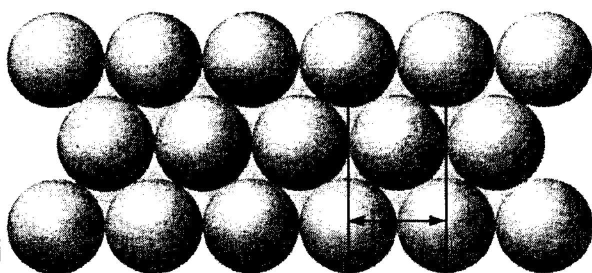


Hình 2–7

Bán kính cộng hoá trị



Hình 2–8

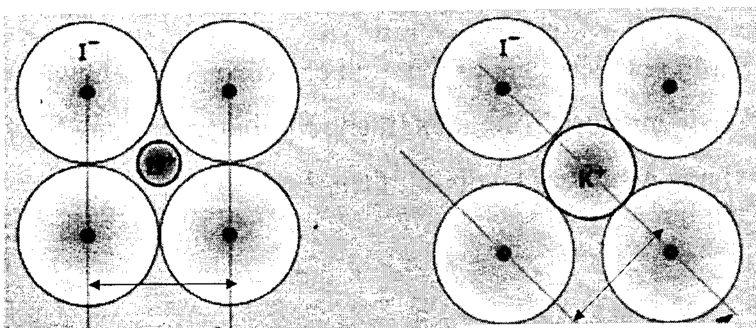


đường kính nguyên tử kim loại

Hình 2–9

– Nếu nguyên tố hoá học là kim loại, ta cũng áp dụng công thức trên với d là khoảng cách hai nguyên tử kim loại tiếp xúc nhau, tức d là đường kính nguyên tử kim loại (hình 2–9).

b) Bán kính ion được xác định theo khoảng cách giữa ion dương và ion âm tiếp xúc với nhau (hình 2–10). Khi đó $d = r_+ + r_-$.



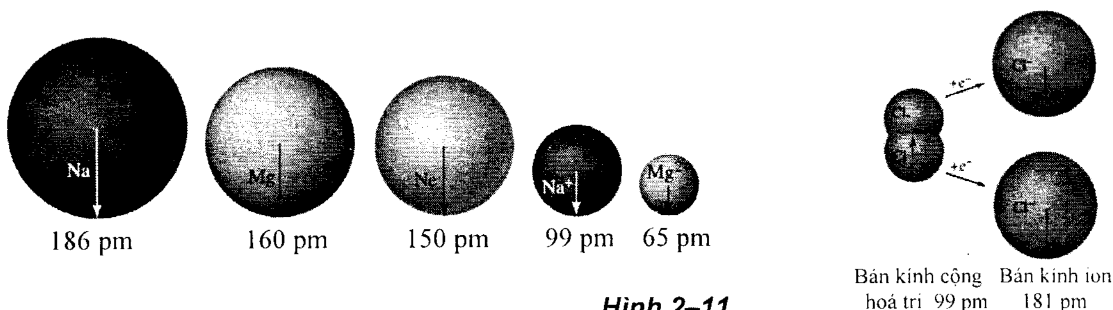
Đường kính ion I^- Tổng bán kính K^+ và I^-

Hình 2–10

Ta có thể suy luận:

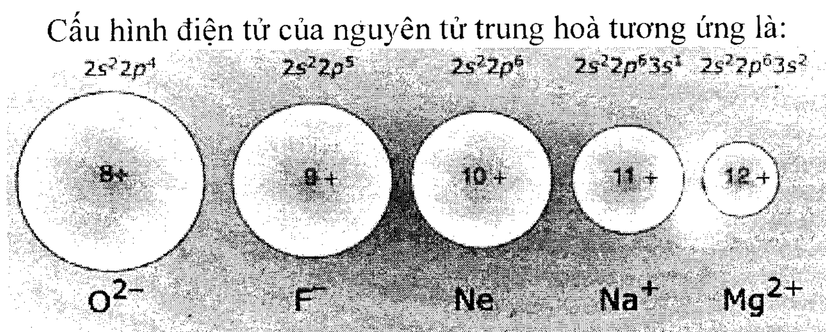
Vì nguyên tử mất e thành ion dương, nhận e thành ion âm, nên $r_+ < r_c$, còn $r_- > r_c$ như chỉ ra trên hình 2–11.

Các nguyên tử và ion có cùng cấu hình điện tử nhưng Z khác nhau thì bán kính của chúng giảm khi Z tăng. Điều đó chứng tỏ Z tăng đã kéo co đám mây điện tử lại (hình 2–12).



Hình 2–11

Cấu hình điện tử của nguyên tử trung hoà tương ứng là:



Hình 2–12: Kích thước của dãy các hạt (ion và nguyên tử) có cùng cấu hình điện tử $1s^22s^22p^6$

3.4.2. Sự biến thiên tuần hoàn của bán kính nguyên tử và ion theo Z

Hình 2–13 dưới đây biểu diễn các số liệu cũng như hình vẽ theo kích thước bán kính nguyên tử và ion của các nguyên tố phổ biến trong bảng hệ thống tuần hoàn. Hình 2–14 biểu diễn bằng giản đồ các số liệu đó để thấy rõ sự biến thiên tuần hoàn bán kính nguyên tử và ion của các nguyên tố hoá học theo chiều tăng của Z. Nhìn vào các giản đồ đó ta thấy rõ: Bán kính nguyên tử và ion (dương cũng như âm) đều giảm khi đi từ đầu đến cuối chu kỳ, tăng khi đi theo nhóm từ trên xuống. Nguyên nhân của hiện tượng đó là khi đi từ

đầu đến cuối mỗi chu kỳ, số lớp điện tử không tăng nhưng diện tích hạt nhân thì tăng nên hạt nhân đã kéo co các lớp vỏ điện tử làm giảm r. Còn khi đi theo nhóm từ trên xuống thì số lớp điện tử tăng lên đều đặn nên bán kính nguyên tử và ion đều tăng. Ta cũng có thể giải thích sự co của lớp vỏ điện tử theo điện tích hạt nhân hiệu dụng Z': Điện tích hạt nhân hiệu dụng càng lớn thì lớp vỏ điện tử càng bị kéo co lại, bán kính nguyên tử và ion càng nhỏ.

Tóm lại: Quy luật biến đổi tính chất các nguyên tố trong bảng HTTH là:

– Trong mỗi chu kỳ:

Từ trái sang phải: I_1, A_1, χ tăng, tính phi kim tăng, Ngược lại, bán kính nguyên tử và ion giảm, tính kim loại giảm.

– Trong mỗi nhóm A (phân nhóm chính):

Từ trên xuống dưới: bán kính nguyên tử và ion tăng, tính kim loại tăng, ngược lại, I_1, A_1, χ giảm, tính phi kim giảm.

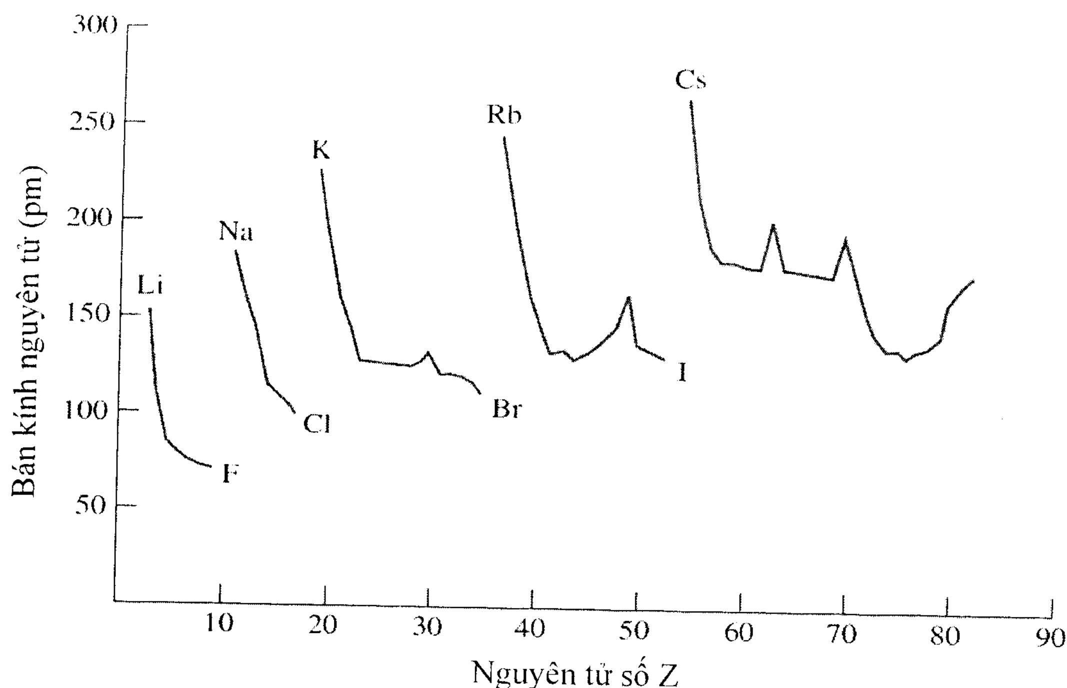
– Các nhóm B (phân nhóm phụ): không có quy luật rõ rệt (xem hình 2–15).

Sau mỗi chu kỳ các tính chất trên được lặp lại ở một mức độ cao hơn (hoặc thấp hơn). *Đó chính là tính tuần hoàn của tính chất các nguyên tố hoá học theo Z.*

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Li 152; 59 Li^+	Be 111; 31 Be^{2+}	B 80; 20 B^{3+}	C 77	N 75; N^{3-} 171	O 73; O^{2-} 140	F 71; F^- 133
Na 186; 99 Na^+	Mg 160; 65 Mg^{2+}	Al 143; 50 Al^{3+}	Si 118	P 110; P^{3-} 212	S 103; S^{2-} 184	Cl 99; Cl^- 181
K 227; K^+ 138	Ca 197; 99 Ca^{2+}	Ga 122; 62 Ga^{3+}	Ge 123	As 125; 69 As^{3+}	Se 116; Se^{2-} 198	Br 114; Br^- 196
Rb 248; Rb^+ 148	Sr 215; 113 Sr^{2+}	In 163; 92 In^{3+}	Sn 141; 93 Sn^{2+}	Sb 145; 89 Sb^{3+}	Te 143; Te^{2-} 221	I 133; I^- 220
Cs 265	Ba 217; 135 Ba^{2+}	Tl 170; 149 Tl^+	Pb 175; 132 Pb^{2+}	Bi 155; 96 Bi^{3+}		

3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B
Sc 161; 83 Sc^{3+}	Ti 145; 80 Ti^{2+}	V 132; 72 V^{2+}	Cr 125; Cr^{3+} 64; 84 Cr^{2+}	Mn 124; 91 Mn^{2+}	Fe 124; Fe^{3+} 67; 82 Fe^{2+}	Co 125; Co^{3+} 64; 82 Co^{2+}	Ni 125; 78 Ni^{2+}	Cu 128; Cu^{2+} 72; 96 Cu^+	Zn 133; 83 Zn^{2+}

Hình 2–13: Bán kính nguyên tử và ion (pm)



***Hình 2–14**: Sự biến đổi tuần hoàn của bán kính nguyên tử theo Z*

Nhóm / Chu kỳ	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.67
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Lantanit	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27
Actinit	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr

***Hình 2–15**: Bảng hệ thống tuần hoàn các NTHH với độ âm điện theo thang Pauling*

CHƯƠNG 3

LIÊN KẾT HOÁ HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

Liên kết hoá học là tương tác giữa các nguyên tử trong phân tử. Do tương tác đó mà phân tử được hình thành từ các nguyên tử. Vào đầu thế kỷ hai mươi, nhờ những thành tựu về cấu tạo nguyên tử, các lý thuyết về liên kết hoá học đã xuất hiện với các công trình của các nhà hoá học Kossel (Đức), Lewis, Langmuir (Mỹ). Nhưng các công trình của Lewis với sự bổ sung của Gillespie là nổi bật nhất vì có tính tổng quát và được gọi là thuyết Lewis. Về sau nhờ những phát kiến của cơ học lượng tử mà lý thuyết liên kết hoá học tiến lên những đỉnh cao mới: thuyết liên kết hoá trị (VB) và thuyết orbital phân tử (MO). Tuy vậy thuyết Lewis vẫn được dùng như là cơ sở cho mọi hiểu biết về liên kết hoá học.

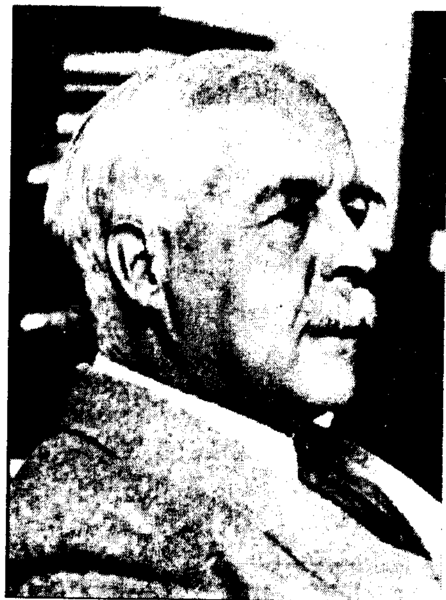
1. THUYẾT LEWIS VỀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

1.1. Những luận điểm cơ bản của thuyết Lewis

– Các điện tử ở lớp ngoài cùng của nguyên tử, được gọi là *điện tử hoá trị*, đóng vai trò cơ bản trong liên kết hoá học.

– Trong một số trường hợp, các điện tử được chuyển hẳn từ nguyên tử này sang nguyên tử khác tạo thành các ion dương và âm. Các ion này hút nhau bằng lực hút tĩnh điện và liên kết giữa chúng được gọi là *liên kết ion* (thuyết Kossel). Ví dụ:

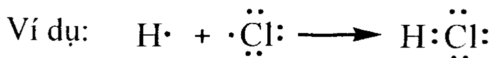




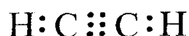
Gilbert Newton Lewis (1875–1946)

– Trong một số trường hợp khác, một hoặc nhiều cặp điện tử được *góp chung* giữa các nguyên tử tạo ra liên kết đơn, liên kết đôi hoặc liên kết ba. Liên kết được tạo thành bằng sự góp chung các điện tử từ các nguyên tử được gọi là *liên kết cộng hoá trị* (thuyết liên kết cộng hoá trị của Lewis, Langmuir).

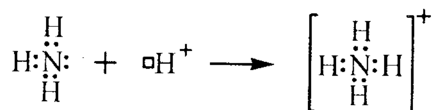
Ví dụ:



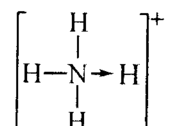




– Một số trường hợp cặp điện tử dùng chung do một bên bỏ ra còn bên kia chỉ có orbital trống. Liên kết đó được gọi là *liên kết cho nhận*. Ví dụ:



Sau này để phân biệt một liên kết cho nhận với liên kết cộng hóa trị, người ta dùng mũi tên hướng từ nguyên tử cho đến nguyên tử nhận thay cho ký hiệu cặp điện tử hoặc vạch nối. Ví dụ:



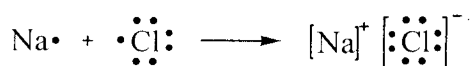
– Việc chuyển hẳn điện tử, góp chung hay cho nhận là tuỳ thuộc vào tương quan giữa các nguyên tử nhưng đều nhằm mục đích *đạt được lớp vỏ điện tử bền của khí trơ*, tức tám điện tử ở lớp ngoài cùng (octet). Vì thế Lewis gọi đó là *thuyết bát tử* (octet theory).

1.2. Các ký hiệu và cấu trúc Lewis

– Lewis ký hiệu các nguyên tử trong lý thuyết của mình bằng ký hiệu nguyên tố cùng với các dấu chấm để chỉ các điện tử ở lớp vỏ ngoài cùng. Ví dụ: với nguyên tử clo $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:$

– Công thức cấu tạo thì được thay các cặp điện tử góp chung bằng gạch nối giữa hai ký hiệu hoá học. Các cặp điện tử hoá trị chưa liên kết thì để nguyên hoặc thay bằng một vạch ngắn. Ví dụ với HCl ta có thể viết: $\text{H}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:$ hoặc: $\text{H}-\overline{\underline{\text{Cl}}}|$

– Nếu là liên kết ion thì có thêm dấu ngoặc vuông và dấu của ion dương hoặc âm. Ví dụ:



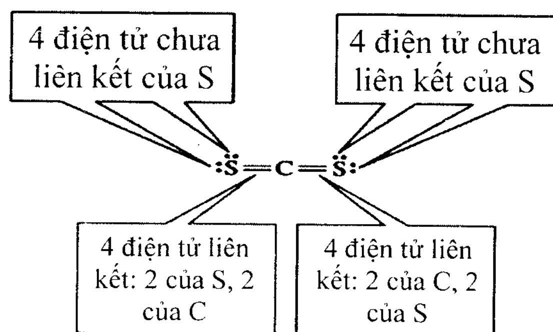
1.3. Điện tích hình thức

Trong trường hợp cặp điện tử liên kết do một nguyên tử bỏ ra, còn nguyên tử kia chỉ có orbital trống thì việc nhường một cặp điện tử như vậy sẽ làm xuất hiện một điện tích được gọi là *điện tích hình thức*. Ví dụ sự tạo thành các ion NH_4^+, H_3O^+, NO_2^-, NO_3^-,... hoặc các phân tử O_3, NO_2, N_2O_4, HNO_3,... Cụ thể như ở ion H_3O^+, cặp điện tử chưa liên kết của oxy trong phân tử nước tạo liên kết cho nhận với orbital trống của H^+, vì thế oxy coi như bị mất một điện tử nên có điện tích hình thức bằng +1.

Điện tích này được gọi là hình thức bởi vì cặp điện tử liên kết được giả thiết là chia đều giữa hai nguyên tử liên kết, không phụ thuộc vào chênh lệch độ âm điện của chúng. Điện tích hình thức của một nguyên tử (n) được tính một cách dễ dàng theo công thức:

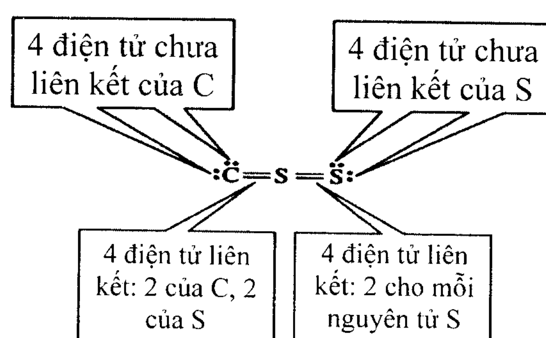
$$n = n_i - n_e$$

ở đây n_i là số e hóa trị trong nguyên tử tự do và n_e là tổng của số điện tử chưa liên kết và số cặp điện tử liên kết, tức tổng số điện tử sở hữu của nguyên tử đó. Ví dụ dưới đây trình bày cách tính điện tích hình thức của các nguyên tử trong các phân tử S=C=S (a) và C=S=S (b).



	S	C	S
Điện tử hóa trị	6	4	6
Điện tử sở hữu	6	4	6
Điện tích hình thức	0	0	0

(a)



	C	S	S
Điện tử hóa trị	4	6	6
Điện tử sở hữu	6	4	6
Điện tích hình thức	-2	+2	0

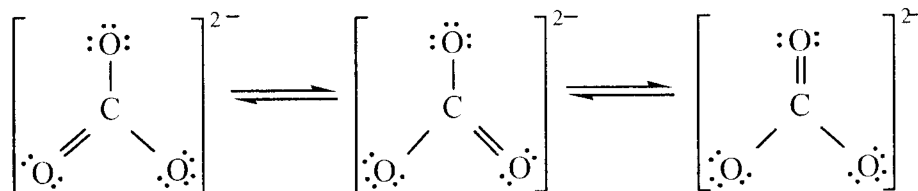
(b)

Điện tích trên một ion bằng tổng các điện tích hình thức của các nguyên tử trong ion đó.

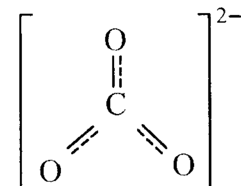
Điện tích hình thức được dùng trong việc đánh giá các cấu trúc cộng hưởng cũng như hình học phân tử. Nó cũng giúp cho việc đánh giá một liên kết khi có nhiều khả năng biểu diễn bằng các công thức khác nhau để loại trừ những biểu diễn không thích hợp.

1.4. Thuyết cộng hưởng

Với cách viết công thức cấu tạo theo thuyết Lewis, người ta thấy có điểm bất cập: Trong nhiều phân tử, việc chọn vị trí để đặt nối đôi là hoàn toàn tùy tiện. Ví dụ với ion cacbonat có ba cách viết công thức khác nhau:



Theo đó, một trong ba liên kết giữa C và O (liên kết đôi) phải khác hai liên kết còn lại (liên kết đơn). Nhưng thực tế, các phép đo thực nghiệm đã chứng minh rằng cả ba liên kết đó hoàn toàn giống nhau: chúng đều có độ dài liên kết 129 pm, tức nằm giữa liên kết đôi (116 pm) và liên kết đơn (143 pm). Như vậy không có một công thức nào trong các công thức đó mô tả một cách thích hợp cấu trúc của ion cacbonat mà tổ hợp của cả ba công thức đó mới mô tả được đầy đủ cấu trúc của ion cacbonat. Công thức đó được gọi là *công thức cộng hưởng*. Thuyết cộng hưởng đã giải thích được cấu trúc phân tử nhiều hợp chất hữu cơ và vô cơ.

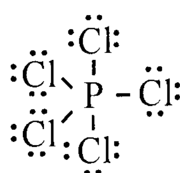


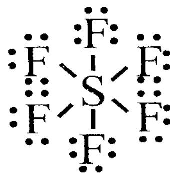
Công thức cộng hưởng của ion cacbonat

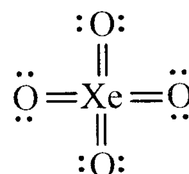
Tuy vậy, thuyết cộng hưởng chỉ mới giải quyết một cách định tính vấn đề cấu trúc của các ion và phân tử như O_3, NO_2, NO_2^-, N_2O_4, HNO_3,... Về sau nhờ thuyết orbital phân tử vấn đề trên mới được giải quyết tận gốc (liên kết π không định xứ).

1.5. Mở rộng quy tắc bát tử

Đối với các nguyên tố từ chu kỳ 3 trở lên, ngoài các điện tử s và p, có sự tham gia của điện tử d vào liên kết hoá học. Vì thế hoá trị của các nguyên tố đó có thể lớn hơn 4. Ví dụ







Từ đó quy tắc tám hạt (bát tử) được mở rộng thành quy tắc "mười tám hạt".

Theo quy tắc đó, ta có định nghĩa hoá trị của một nguyên tố như sau:

Hoá trị của một nguyên tố bằng số điện tử hoặc orbital của một nguyên tử nguyên tố đó tham gia vào liên kết hoá học.

Hoá trị cực đại của một nguyên tố bằng số điện tử hoá trị của nguyên tố đó.

1.6. Sự phân cực của liên kết

Theo thuyết Lewis, giữa hai loại liên kết: liên kết ion và liên kết cộng hoá trị không cực, tức là cặp điện tử liên kết hoặc ở hẳn trên một trong hai nguyên tử (ví dụ KCl) hoặc nằm cân bằng giữa hai nguyên tử (như phân tử H_2, Cl_2,...), còn có các liên kết trong đó cặp điện tử góp chung lệch ít hoặc nhiều về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. Đó chính là hiện tượng phân cực của liên kết và phân tử đó gọi là phân tử có cực. Thực tế giữa liên kết ion và liên kết cộng hoá trị không có một ranh giới rõ rệt mà có sự chuyển biến gần như liên tục. Vì thế người ta nói một liên kết có phần trăm nào đó liên kết ion, phần trăm còn lại là liên kết cộng hoá trị.

Để xác định mức độ phân cực của một liên kết người ta đưa ra khái niệm ***moment lưỡng cực***. Ví dụ một phân tử A–B (liên kết đơn) phân cực được biểu diễn: $\overset{\delta-}{A} - \overset{\delta+}{B}$ trong đó δ là phần trăm đặc tính ion của liên kết, tức điện tích trên mỗi nguyên tử có giá trị tuyệt đối là $q = \delta e$. Trong vật lý, moment lưỡng cực được định nghĩa bởi vectơ: $\vec{\mu} = q\overrightarrow{AB}$, trong đó vec tơ $\overrightarrow{AB}$ có hướng từ điện tích âm sang điện tích dương và độ dài bằng khoảng cách ℓ giữa hai nguyên tử, nên moment lưỡng cực có modun bằng $\mu = q\ell = \delta e\ell$.

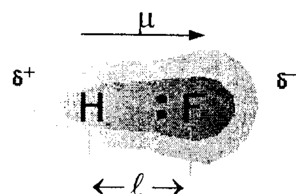
Trong hệ đơn vị quốc tế q (C) và ℓ (m) nên moment lưỡng cực có đơn vị là Cm. Ví dụ liên kết ion có điện tích trên mỗi nguyên tử là +e và –e với ℓ = 0,1 nm (khoảng cách hai ion) sẽ có giá trị $\mu = 1{,}6.10^{-28} Cm$. Trong hoá học, để thuận tiện người ta thường vẽ chiều của $\vec{\mu}$ theo chiều chuyển dịch điện tử, tức ngược với quy ước trên của vật lý và vì sự phức tạp của con số nên người ta chọn một đơn vị khác gọi là Debye ký hiệu là D với:

$1D = \frac{1}{3}.10^{-29} Cm$. Khi đó ta có công thức áp dụng cho liên kết đơn:

$$\boxed{\mu = 48\delta\ell}$$

Với μ đo bằng D, ℓ bằng nm, δ không thứ nguyên.

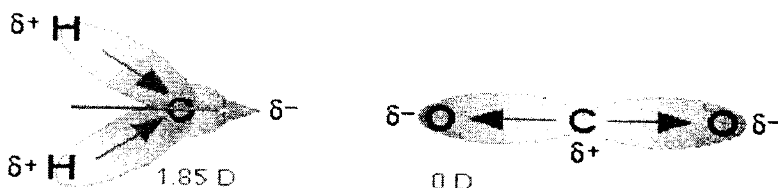
Ví dụ: phân tử HF có μ= 1,91 D; ℓ= 0,092 nm, suy ra $\delta = 0{,}43$ tức liên kết trong HF có 43% đặc tính ion, 57% đặc tính cộng hoá trị (Hình 3–1).



Hình 3–1

Moment lưỡng cực của cả phân tử phức tạp được xác định bằng cách cộng các vectơ $\vec{\mu}$ của tất cả các liên kết trong phân tử đó. Do đó, có nhiều trường hợp liên kết phân cực nhưng phân tử không phân cực. Ví dụ như phân tử nước có cấu tạo góc nên μ = 1,85D, còn CO_2 có cấu tạo thẳng nên μ = 0 D (xem hình 3–2):

Người ta thấy có mối liên hệ giữa chênh lệch độ âm điện $\Delta\chi_{A-B}$ và phần trăm đặc tính ion δ: chênh lệch độ âm điện càng lớn thì phần trăm đặc tính ion càng cao.



Hình 3–2

Việc nấu chín thức ăn bằng lò vi sóng là dựa trên tác dụng của sóng điện từ lên các phân tử nước phân cực cũng như các nhóm phân cực của gluxit, lipit và protit có trong lương thực và thực phẩm.

1.7. Hướng của liên kết – Thuyết VSEPR của Gillespie

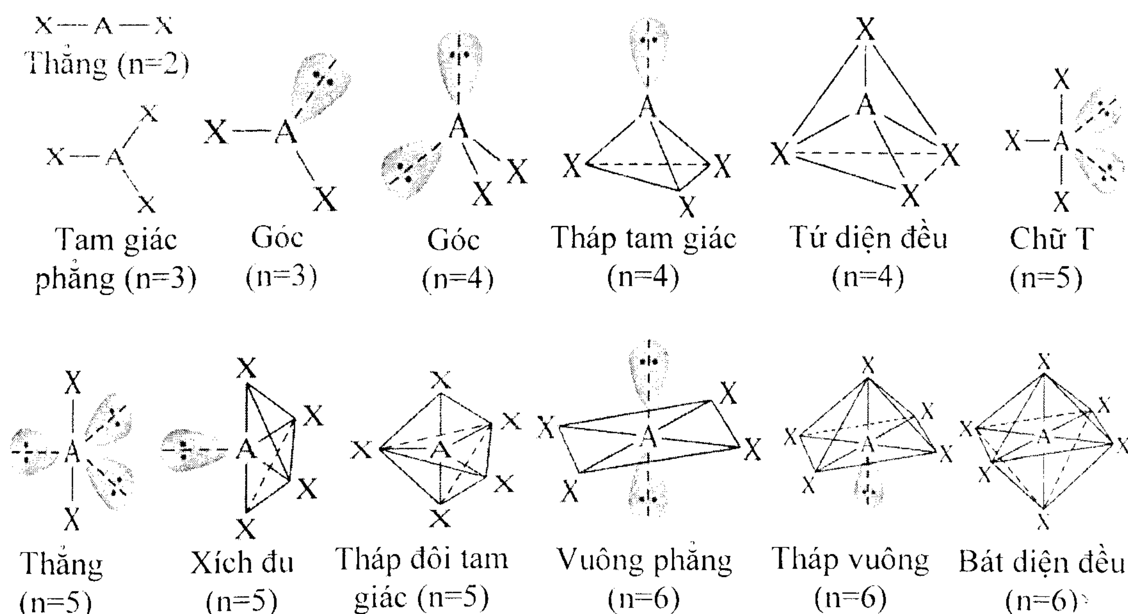
Thực nghiệm cho thấy liên kết cộng hoá trị có *tính định hướng*. Thuyết Lewis cho ta công thức cấu tạo của các phân tử nhưng chưa cho ta mẫu hình học các phân tử, tức hướng của các trục liên kết. Vì thế Gillespie đã bổ sung lý thuyết Lewis bằng *thuyết đẩy của các cặp điện tử hoá trị* (VSEPR theory: Valence Shell Electron–Pair Repulsion Theory) như sau:

Các cặp điện tử hoá trị liên kết hoặc chưa liên kết đẩy xa nhau nhất có thể để giảm đến tối thiểu thế năng của chúng.

Nếu có n cặp điện tử xung quanh một nguyên tử trung tâm, trong đó có p cặp liên kết và q cặp tự do (lone pairs), ta sẽ được các cấu hình hình học khác nhau của các phân tử:

n = p + q	Cấu hình hình học của phân tử
2	Thẳng
3	Tam giác phẳng, góc
4	Tứ diện, tháp tam giác, góc
5	Tháp đôi tam giác, xích đu, chữ T, thẳng
6	Bát diện, tháp vuông, vuông phẳng

Hình 3-3 dưới đây minh họa các trường hợp cụ thể với n, p, q khác nhau theo lý thuyết của Gillespie, trong đó p là các gạch liên kết còn q là các cặp điện tử chưa liên kết:



Hình 3–3

Như vậy thuyết Gillespie đã bổ sung cho thuyết Lewis về phương diện hình học của phân tử. Trong phần sau chúng ta sẽ thấy, cơ học lượng tử áp dụng vào phân tử đã khẳng định tính chính xác của thuyết Gillespie. Hình 3-4 dưới đây là một số ví dụ cụ thể về hình dáng phân tử thực để đối chiếu thuyết Lewis và thuyết Gillespie:

Nhóm	4A	5A	6A	7A
Ký hiệu của Lewis	·Ċ·	·N̈·	·Ö:	·F̤̈:
Tên và công thức cấu tạo Lewis	H—C(H)(H)—H Metan CH_4	H—N̈(H)—H amoniac NH_3	H—Ö:(H) nước H_2O	H—F̤̈: Fluorua hydro HF
Hình dạng hình học của phân tử phù hợp thuyết Gillespie				

Hình 3–4

1.8. Bậc liên kết và độ dài liên kết

Bậc liên kết là số cặp điện tử dùng chung trong liên kết giữa hai nguyên tử. Từ đó có tên gọi liên kết đơn (bậc liên kết bằng 1), liên kết đôi (bậc 2), liên kết ba (bậc 3).

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai tâm của hai nguyên tử liên kết với nhau. Thực nghiệm cho thấy độ dài liên kết giảm khi bậc liên kết tăng. Bảng dưới cho ta các số liệu độ dài liên kết để có thể thấy sự phụ thuộc của nó vào bậc liên kết của các phân tử:

Liên kết	Độ dài liên kết (pm)	Liên kết	Độ dài liên kết (pm)	Liên kết	Độ dài liên kết (pm)	Liên kết	Độ dài liên kết (pm)
H—H	74,14	C—C	154	N—N	145	F—F	143
H—C	110	C=C	134	N=N	123	Cl—Cl	199
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109,8	Br—Br	128
H—O	97	C—N	147	N—O	136	I—I	266
H—S	132	C=N	128	N=O	120		
H—F	91,7	C≡N	116	O—O	145		
H—Cl	127,4	C—O	143	O=O	121		
H—Br	141,4	C=O	120				
H—I	160,9	C—Cl	178				

1.9. Năng lượng liên kết

Cũng giống như độ dài liên kết, năng lượng liên kết phản ánh các đặc điểm của các loại liên kết theo thuyết Lewis. Bậc liên kết càng cao thì độ dài liên kết càng ngắn và năng lượng liên kết càng lớn. Năng lượng liên kết là năng lượng toả ra khi hai nguyên tử tự do tạo liên kết với nhau hoặc năng lượng cần cung cấp để bẻ gãy liên kết giữa hai nguyên tử. Nó được đo bằng kJ/mol. Bảng dưới đây minh hoạ sự phụ thuộc của năng lượng liên kết vào bậc liên kết và độ dài liên kết.

Liên kết	Năng lượng l/k, kJ/mol	Liên kết	Năng lượng l/k, kJ/mol	Liên kết	Năng lượng liên kết, kJ/mol	Liên kết	Năng lượng liên kết, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163	F—F	159
H—C	414	C=C	611	N=N	418	Cl—Cl	243
H—N	389	C ≡ C	837	N ≡ N	946	Br—Br	193
H—O	464	C—N	305	N—O	222	I—I	151
H—S	368	C=N	615	N=O	590		
H—F	565	C ≡ N	891	O—O	142		
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498		
H—Br	364	C=O	736				
H—I	297	C—Cl	339				

Ta thấy năng lượng liên kết đôi lớn hơn năng lượng liên kết đơn với cùng cặp nguyên tử nhưng không phải gấp đôi. Cũng tương tự, năng lượng liên kết ba lớn hơn năng lượng liên kết đôi, nhưng không phải gấp ba năng lượng liên kết đơn với cùng cặp nguyên tử. Điều này thuyết Lewis không thể giải thích được mà sẽ được giải thích trong phần sau nhờ thuyết orbital phân tử.

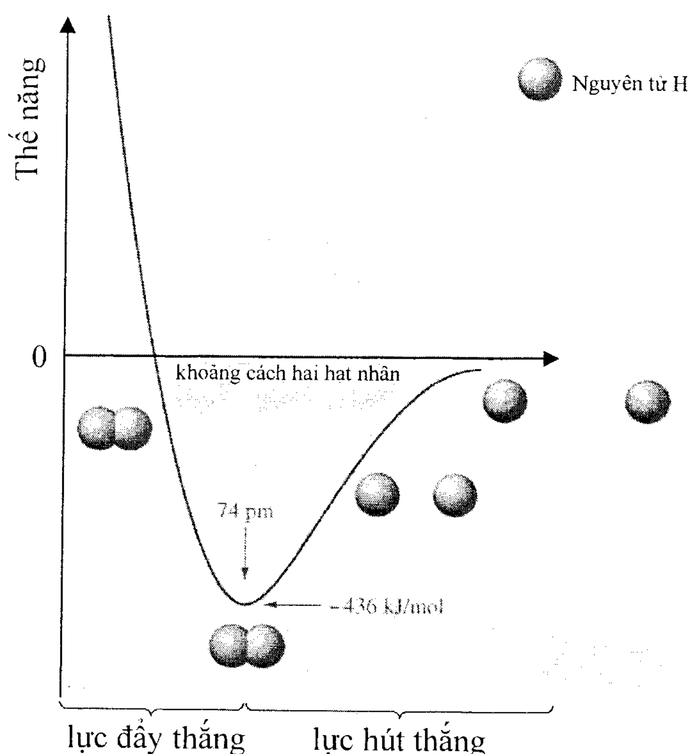
2. THUYẾT LIÊN KẾT HOÁ TRỊ (VB THEORY)

Thuyết liên kết hoá trị (VB) cùng với thuyết orbital phân tử (MO) là hai hướng khác nhau trong việc áp dụng cơ học lượng tử vào liên kết hoá học. Không có thuyết nào giải thích một cách hoàn hảo tất cả mọi tính chất của liên kết hoá học, mà mỗi thuyết đều có sự đóng góp nhất định vào việc giải thích các tính chất của phân tử.

Luận điểm cơ bản của thuyết VB là *sự xen phủ* của các orbital nguyên tử tham gia liên kết, tức cùng chia sẻ phần không gian chung giữa hai hạt nhân.

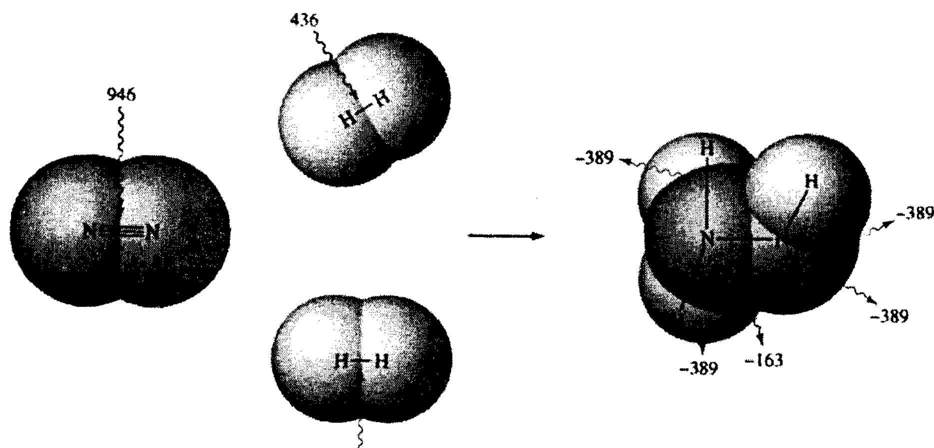
Chúng ta hãy xét sự tạo thành phân tử H_2, khi cho hai nguyên tử H độc lập tiến đến gần nhau. Ban đầu, hai nguyên tử ở xa nhau, giữa chúng không có tương tác, thế năng của chúng bằng không. Khi chúng tiến đến gần nhau điện tử của nguyên tử này bị hút bởi hạt nhân của nguyên tử kia, đồng thời, hai điện tử và hai hạt nhân đẩy nhau. Ban đầu lực hút thắng lực đẩy, nên khi khoảng cách giảm dần, thế năng của hệ giảm dần (trở thành âm). Đến một khoảng cách nào đó (ở H_2 là 74 pm) thế năng đạt cực tiểu. Hệ hai nguyên tử H lúc đó là hệ bền nhất. Ở khoảng cách đó có sự xen phủ hai orbital 1s của hai nguyên tử H làm tăng mật độ điện tích âm trong không gian giữa hai hạt nhân. Nếu hai nguyên tử tiếp tục tiến lại gần nhau hơn nữa, lực đẩy sẽ thắng lực hút và thế năng sẽ tăng lên, hệ kém bền dần. Như vậy phân tử H_2 được tạo thành kèm theo việc giải phóng

năng lượng (Hình 3–5). Thực nghiệm cho thấy khi phân huỷ phân tử hydro thành nguyên tử phải tiêu tốn một lượng năng lượng là 436 kJ/mol.



Hình 3–5

Quan niệm xen phủ các orbital nguyên tử để tạo thành liên kết cũng được áp dụng cho các phân tử khác như F_2 (xen phủ của hai orbital 2p), HCl (xen phủ của AO 1s của H và AO 3p của Cl) và nói chung phân tử nhiều nguyên tử. Vì các orbital tham gia xen phủ khác nhau, nên năng lượng liên kết và độ dài liên kết của các phân tử khác nhau sẽ không như nhau. Hình 3–6 minh hoạ sự hình thành liên kết trong phân tử hydrazin, được tạo thành từ các phân tử N_2 và H_2 (các con số chỉ năng lượng liên kết tương ứng bằng $kJmol^{-1}$).



Hình 3–6

3. THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ

Thuyết orbital phân tử (MO) là một hướng khác áp dụng cơ học lượng tử vào việc nghiên cứu liên kết hoá học. Trước hết ta nghiên cứu trường hợp đơn giản: phân tử hai nguyên tử và sau đó ta chuyển sang trường hợp phức tạp hơn: phân tử nhiều nguyên tử.

3.1. Các orbital phân tử

Cũng giống như trong nguyên tử, trong phân tử các điện tử ở trạng thái dừng được mô tả bởi hàm sóng $\psi(x,y,z)$. Hàm này là nghiệm của phương trình Schrodinger cho toàn phân tử

$$H\psi = E\psi$$

H là toán tử Hamilton của toàn bộ hệ phân tử, E là năng lượng riêng. Các MO cũng giống các AO chỉ chứa tối đa 2 điện tử.

Các AO chỉ liên quan đến một nguyên tử còn các MO liên quan đến cả phân tử. Do đó, bài toán giải phương trình S. cho phân tử là một bài toán phức tạp hơn nhiều so với bài toán đối với một nguyên tử, nên buộc phải sử dụng một số phép gần đúng sau:

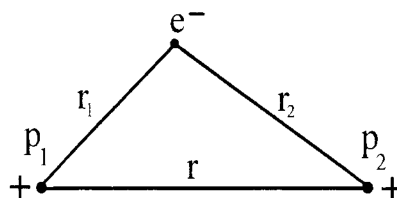
1. Gần đúng Born – Oppenheimer: xem các hạt nhân là đứng yên.
2. Hàm sóng $\psi(x,y,z)$ mô tả tập hợp các điện tử của phân tử là tích các hàm sóng một điện tử được gọi là các MO ký hiệu là φ_i.

Chúng ta cũng sẽ gặp kết quả tương tự như khi giải bài toán nguyên tử nhiều điện tử bằng phương pháp Slater: Việc đưa vào hằng số chắn đã cho phép chứng minh rằng năng lượng toàn phần bằng tổng các số hạng năng lượng đơn điện tử E_i và hàm ψ là tích của các hàm đơn điện tử φ_i.

3.2. Thuyết orbital phân tử–tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử (MO–LCAO Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals)

3.2.1. Ion H_2^+

Bài toán phân tử đơn giản nhất là ion phân tử hydro. Hệ này chỉ gồm một điện tử chuyển động trong trường của hai hạt nhân (proton). Giả sử hai hạt proton có khoảng cách r, hạt e cách proton 1 khoảng cách r_1 và proton 2 khoảng cách r_2. Toán tử Hamilton được viết:



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r}\right)$$, trong đó:

$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ tương ứng với động năng của điện tử

$-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$ thế năng của điện tử trong điện trường của hai proton p_1 và p_2 và đại lượng $+\frac{1}{r}$ là thế năng đẩy của hai proton. Phương trình Schrodinger có dạng $H\varphi = E\varphi$, trong đó φ là MO mà ta đang tìm.

3.2.2. Phương pháp LCAO

Lý luận của phương pháp này như sau: Khi điện tử ở gần hạt nhân 1 ảnh hưởng của hạt nhân 2 có thể bỏ qua và điện tử được mô tả gần đúng bởi hàm sóng AO χ_1 của nguyên tử 1 (χ_1 chính là 1s của nguyên tử 1). Tương tự, khi điện tử ở gần nguyên tử 2, nó được mô tả gần như bởi hàm AO χ_2 (χ_2 là AO 1s của nguyên tử 2). Từ đó đưa đến một giả thuyết làm cơ sở cho thuyết orbital phân tử: điện tử được mô tả theo các trường hợp giới hạn trên, hoặc bằng χ_1 hoặc bằng χ_2, ta sẽ xem hàm sóng MO φ như một tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử: $\varphi = a_1\chi_1 + a_2\chi_2$

Ta hiểu vì sao phương pháp này có tên LCAO.

3.2.3. Hai kiểu MO

a) Biểu thức của MO

Các hệ số a_1 và a_2 là phần đóng góp có tính thống kê của χ_1 và χ_2 vào hàm sóng φ. Các hệ số đó không có ý nghĩa vật lý, nhưng a_1^2 và a_2^2 lại có ý nghĩa vật lý: nó là xác suất để điện tử của H_2^+ được mô tả theo χ_1 và χ_2. Vì hai hạt nhân giống nhau nên ta suy ra: $a_1^2 = a_2^2$, tức $a_1 = \pm a_2$.

Như vậy tổ hợp tuyến tính $\varphi = a_1\chi_1 + a_2\chi_2$ có hai nghiệm là:

$$\varphi_+ = a_1(\chi_1 + \chi_2) \text{ và } \varphi_- = a_1(\chi_1 - \chi_2)$$

χ_1 và χ_2 là hai hàm sóng AO của hai nguyên tử 1 và 2:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{a^{3/2}}e^{-r_1/a} \text{ và } \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{a^{3/2}}e^{-r_2/a}$$

Các MO được chuẩn hoá như sau:

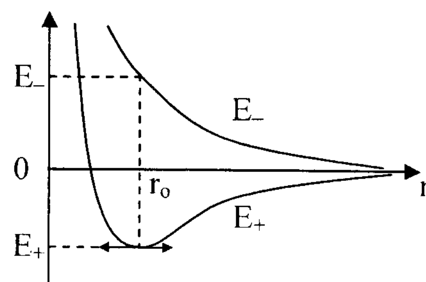
$\int\varphi^2 d\tau = 1$. Với $\varphi_+ = a_1(\chi_1 + \chi_2)$ ta có $1 = a_1^2(1+1+2S)$ với $S = \int\chi_1\chi_2 d\tau$ được gọi là *tích phân phủ*. Suy ra $a_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2(1+S)}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}$ nếu $S \ll 1$.

Vậy ta có biểu thức cho hai MO:

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \text{ và } \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$

b) Biểu diễn năng lượng các MO

Từ biểu thức của φ_+ và φ_-, nhờ phương trình S., người ta đã tính được E₊ và E₋. Các giá trị năng lượng này phụ thuộc vào khoảng cách giữa hai hạt nhân r. Người ta đã tính và vẽ các giá trị E_+ và E_- phụ thuộc vào r (Hình 3–7).



Hình 3–7

Ta thấy E_+ đi qua một cực tiểu ở khoảng cách r_0. Như vậy tồn tại một cấu trúc bền tương ứng với ion H_2^+. Ngược lại, E_- luôn luôn cao hơn E_+ và không có cực tiểu.

Ta gọi φ_+ là MO *liên kết* tương ứng với năng lượng E_+, φ_- là MO *phản liên kết* tương ứng với năng lượng E_-.

Cả hai MO đều nhận trục nối hai hạt nhân làm trục đối xứng nên người ta gọi các MO này là kiên kết kiểu σ. Chúng được xây dựng từ AO 1s nên được ký hiệu là σ_s^l đối với MO liên kết và σ_s^* đối với MO phản liên kết.

Việc xuất hiện cực tiểu năng lượng ở MO liên kết thấp hơn năng lượng các AO đã giải thích nguyên do vì sao phân tử bền hơn các nguyên tử tự do.

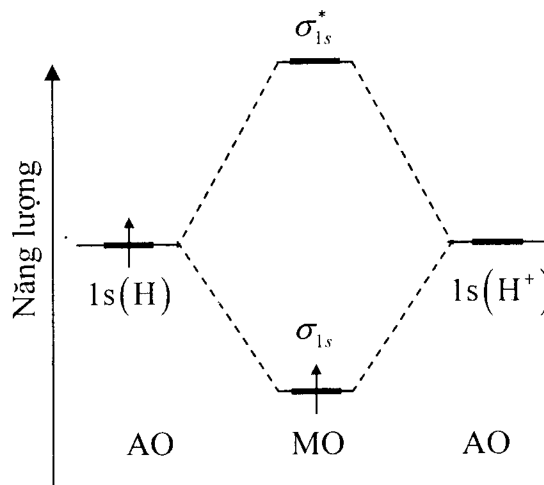
Ta cũng nhận thấy một đặc biệt: Các năng lượng E_+ và E_- tỷ lệ với S (tích phân phủ), nhưng hiệu ứng làm mất ổn định (E_-) lớn hơn hiệu ứng ổn định (E_+) về giá trị tuyệt đối (biểu hiện trên giản đồ $|E_-| > |E_+|$).

c) Sơ đồ năng lượng và hình dáng các MO:

Đặt $\lambda = \frac{1}{\sqrt{\pi a^{3/2}}}$, ta được biểu thức các MO:

$$\varphi_+ = \sigma_s = \frac{\lambda}{\sqrt{2}}(e^{-\frac{r_1}{a}} + e^{-\frac{r_2}{a}}) \text{ và}$$

$$\varphi_- = \sigma_s^* = \frac{\lambda}{\sqrt{2}}(e^{-\frac{r_1}{a}} - e^{-\frac{r_2}{a}})$$

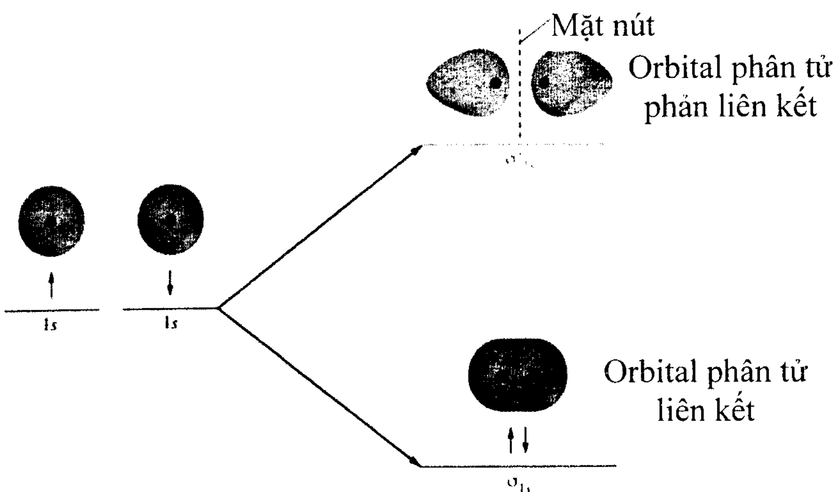


Hình 3–8

Hai MO này có mức năng lượng khác nhau. Người ta thường vẽ sơ đồ năng lượng như hình 3–8, trong đó chỉ rõ mức năng lượng các AO xuất phát và các MO tạo thành.

Quy tắc điền các điện tử vào các MO cũng giống như điền các điện tử vào AO, tức theo ba nguyên lý và quy tắc: nguyên lý ngoại trừ, nguyên lý vững bền và quy tắc Hund.

Nghiên cứu phần góc của các MO, người ta thu được hình dáng các MO liên kết σ_s và MO phản liên kết σ_s^* như chỉ ra trên hình 3–9 đối với phân tử H_2.



Hình 3–9

3.2.4. Phân tử đồng nguyên tử

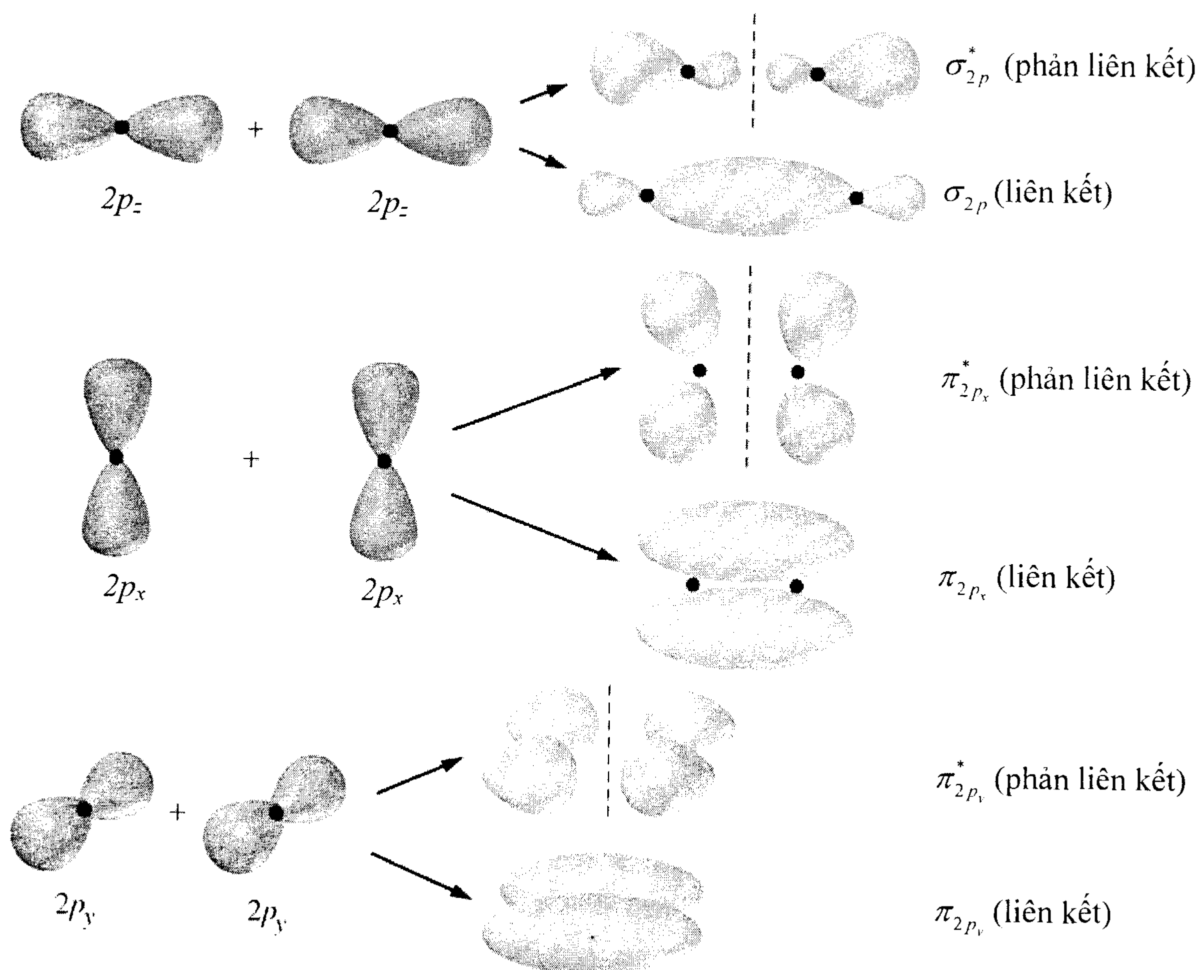
a) Sự hình thành các MO và thứ tự các mức năng lượng

Ta có thể khái quát hoá các kết quả trên cho các phân tử X_2, X là các nguyên tố chu kỳ hai của bảng hệ thống tuần hoàn. Các AO hoá trị là 2s, $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$. Bằng phương pháp tương tự như trên, từ 2 AO giống nhau của hai nguyên tử 1 và 2, ta thu được hai MO: một MO liên kết và một MO phản liên kết, nhưng tuỳ vị trí tương đối của các AO ta thu được hai loại MO:

– Các MO tạo thành do xen phủ theo trục và có đối xứng trục được gọi là liên kết σ

– Các MO tạo thành do xen phủ cạnh sườn và đối xứng gương được gọi là liên kết π.

Các MO được hình thành từ AO 2s thì tương tự như từ 1s cho ta MO liên kết σ_s và MO phản kiên kết σ_s^*. Còn các MO được hình thành từ các AO p_x, p_y, p_z xẩy ra như sau (Hình 3–10):



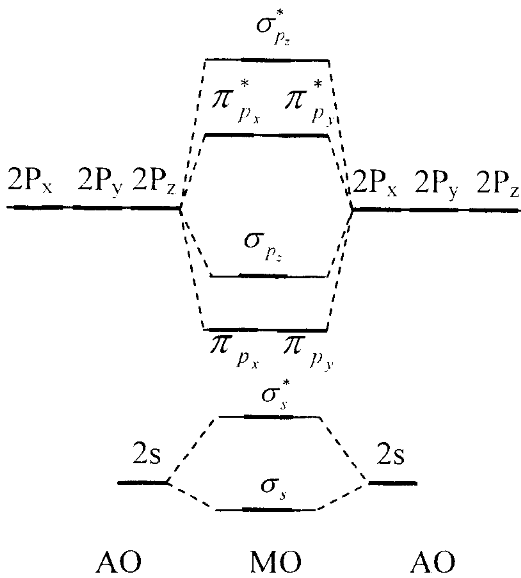
Hình 3–10

Từ các kết quả tính toán năng lượng các MO của phân tử X_2 và kiểm tra thực nghiệm, người ta đã xây dựng giản đồ năng lượng của các phân tử đó (hình 3–11a, 3–11b).

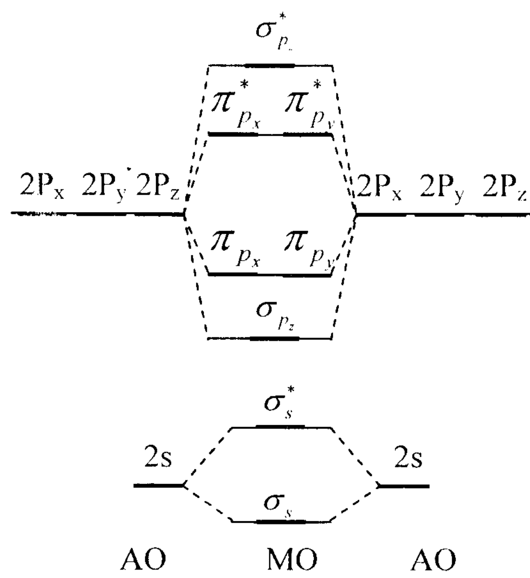
Ta nhận thấy có hai kiểu phân bố năng lượng các MO hơi khác nhau:

– Từ Li_2 đến N_2 thứ tự các MO từ thấp đến cao là: $\sigma_s \sigma_s^* \pi_{p_x} = \pi_{p_y} \sigma_{p_z} \pi_{p_x}^* = \pi_{p_y}^* \sigma_{p_z}^*$

– Từ O_2 đến Ne_2 thứ tự các MO lại là: $\sigma_s \sigma_s^* \sigma_{p_z} \pi_{p_x} = \pi_{p_y} \pi_{p_x}^* = \pi_{p_y}^* \sigma_{p_z}^*$. Nguyên nhân của hiện tượng này là do trong nguyên tử các nguyên tố đầu chu kỳ chênh lệch 2s và 2p bé nên có sự đẩy giữa các mức năng lương σ_s^* và σ_{pz}, nói một cách khác, cả hai AO 2s và $2p_z$ cùng tham gia vào việc hình thành các MO σ_s^* và σ_{pz}. Như vậy, từ Li_2 đến N_2 năng lượng các MO $\pi_{p_x} = \pi_{p_y} < \sigma_{p_z}$, còn từ O_2 đến Ne_2 thì ngược lại: $\pi_{p_x} = \pi_{p_y} > \sigma_{p_z}$.



Hình 3–11a



Hình 3–11b

Từ đó ta có cấu hình điện tử các phân tử X_2 của các nguyên tố chu kỳ hai như sau:

Năng lượng ↑

Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ^*_{2p}	σ^*_{2p}	σ^*_{2p}	σ^*_{2p}	σ^*_{2p}	σ^*_{2p}	σ^*_{2p}	↑↓ σ^*_{2p}
π^*_{2p} π^*_{2p}	π^*_{2p} π^*_{2p}	π^*_{2p} π^*_{2p}	π^*_{2p} π^*_{2p}	π^*_{2p} π^*_{2p}	↑ π^*_{2p} ↑ π^*_{2p}	↑↓ π^*_{2p} ↑↓ π^*_{2p}	↑↓ π^*_{2p} ↑↓ π^*_{2p}
σ_{2p}	σ_{2p}	σ_{2p}	σ_{2p}	↑↓ σ_{2p}	↑↓ π_{2p} ↑↓ π_{2p}	↑↓ π_{2p} ↑↓ π_{2p}	↑↓ π_{2p} ↑↓ π_{2p}
π_{2p} π_{2p}	π_{2p} π_{2p}	↑ π_{2p} ↑ π_{2p}	↑↓ π_{2p} ↑↓ π_{2p}	↑↓ π_{2p} ↑↓ π_{2p}	↑↓ σ_{2p}	↑↓ σ_{2p}	↑↓ σ_{2p}
σ^*_{2s}	↑↓ σ^*_{2s}	↑↓ σ^*_{2s}	↑↓ σ^*_{2s}	↑↓ σ^*_{2s}	↑↓ σ^*_{2s}	↑↓ σ^*_{2s}	↑↓ σ^*_{2s}
↑↓ σ_{2s}	↑↓ σ_{2s}	↑↓ σ_{2s}	↑↓ σ_{2s}	↑↓ σ_{2s}	↑↓ σ_{2s}	↑↓ σ_{2s}	↑↓ σ_{2s}

b) Bậc liên kết: Trong thuyết MO, bậc liên kết được tính bằng biểu thức:

Bậc LK = $(n - n^*)$: 2, trong đó
- n: Số điện tử trên MO LK
- n^*: Số điện tử trên MO phản LK

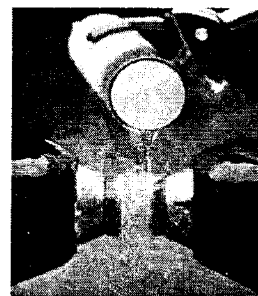
Theo biểu thức đó ta tính được bậc liên kết của các phân tử X_2 như sau:

Phân tử	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
Bậc LK	1	0	1	2	3	2	1	0

Ta thấy, bậc liên kết theo thuyết MO phù hợp với bậc liên kết theo thuyết Lewis.

c) Màu sắc của các chất: Thuyết MO cho phép giải thích quang phổ quang điện tử của phân tử cũng như màu sắc của các chất: điện tử trong các MO có thể hấp thụ các photon của ánh sáng mặt trời có năng lượng tương ứng với chênh lệch năng lượng hai MO để chuyển sang trạng thái kích thích và sau đó phát xạ lại dưới dạng nhiệt. Do đó tổ hợp phần ánh sáng còn lại của dải phổ liên tục (vùng trông thấy) sẽ cho một màu xác định đặc trưng cho chất đó. Ví dụ Cl_2 có màu vàng lục, Br_2 có màu nâu đỏ, NO_2 có màu nâu, ...

d) Từ tính của các chất: Nếu trong phân tử một chất có các điện tử độc thân thì moment từ của chúng không bị triệt tiêu, chất đó được gọi là *chất thuận từ* (paramagnetic). Các phân tử chất này bị hút vào từ trường. Ngược lại, nếu trong phân tử một chất không có điện tử độc thân (tất cả các điện tử đã cặp đôi) chất đó là *chất nghịch từ* (diamagnetic). Nó bị đẩy ra khỏi từ trường. Từ cấu hình điện tử của phân tử các nguyên tố X_2, ta thấy phân tử B_2 và O_2 có tính thuận từ vì trong phân tử của chúng có các điện tử độc thân. Còn các đơn chất còn lại của chu kỳ hai là những chất nghịch từ. Hình 3–12 cho thấy tính thuận từ của oxy lỏng. Ta thấy tính chất từ của oxy không thể giải thích được bằng thuyết Lewis và thuyết VB, thì ở đây theo thuyết MO, nó được chứng minh một cách rõ ràng.



Hình 3–12

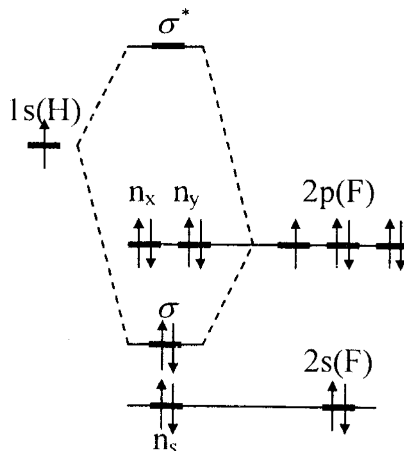
3.2.5. Phân tử dị nguyên tử

Trong giáo trình này ta giới hạn trường hợp đơn giản nhất: đó là các phân tử hai nguyên tử, trong đó có một nguyên tử H và một nguyên tử của nguyên tố chu kỳ hai. Ta sẽ xét ba trường hợp điển hình: một trường hợp X có độ âm điện lớn hơn H, một trường hợp ngược lại và cuối cùng, trường hợp giới hạn là liên kết ion.

a) Phân tử HF (Hình 3–13):

Orbital hoá trị của H là 1s, các orbital hoá trị của F là 2s và 2p. F có độ âm điện lớn hơn H nên các orbital hoá trị của nó thấp hơn 1s. Trục z là trục hai hạt nhân, nên chỉ có sự xen phủ của orbital 1s của H và $2p_z$ của F, còn p_x và p_y không tham gia nên chúng là các orbital không liên kết, ký hiệu là n_x và n_y. Trong phân tử, chúng có mức năng lượng như năng lượng AO xuất phát.

Ta cũng nhận thấy tương tác giữa 1s của H và 2s của F là không đáng kể có thể bỏ qua vì sự chênh lệch năng lượng giữa chúng quá lớn. Vì thế AO 2s của F có thể xem là orbital không liên kết, được ký hiệu là n_s.

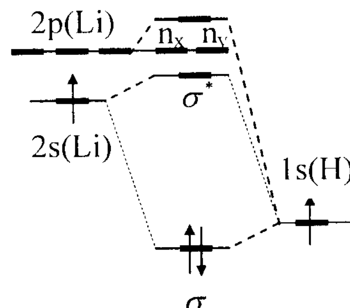


Hình 3–13

Như vậy chỉ còn lại tương tác giữa $2p_z$ (F) và 1s (H). Tương tác này cho ta một MO liên kết σ có năng lượng thấp hơn năng lượng của cả hai AO tương ứng và một MO phản liên kết σ^*, có năng lượng cao hơn năng lượng cả hai AO tương ứng. Tám e hoá trị (7 của F và 1 của H) sẽ điền vào 4 MO thấp nhất $n_s^2\sigma^2n_x^2n_y^2$. Chỉ có một MO liên kết duy nhất là σ. Cặp điện tử liên kết tạo thành σ gần F hơn H. Điều đó phù hợp với sự phân cực của phân tử HF. Ba cặp điện tử tự do n_s^2, n_x^2, n_y^2 đều tập trung trên F.

Tóm lại, tất cả những kết quả trên đều phù hợp với công thức Lewis H◄F̤̈:

b) Phân tử LiH (Hình 3–14)



Hình 3–14

Các AO hoá trị là 1s của H và 2s 2p của Li. Nhưng trong trường hợp này H có độ âm điện lớn hơn Li có nghĩa là 1s của H thấp hơn 2s 2p của Li.

Trục z là trục qua hai hạt nhân. AO p_x và p_y của Li không có tương tác gì với 1s của H nên chúng là orbital không liên kết.

1s của H tương tác với 2s của Li sinh ra MO liên kết σ và MO phản liên kết σ^*. P_z có tương tác nhẹ với 1s của H nhưng không làm thay đổi đáng kể sơ đồ năng lượng.

c) Trường hợp giới hạn: Liên kết ion

Như ta đã thấy, giữa liên kết cộng hoá trị phân cực và liên kết ion không có một giới hạn rõ ràng. Ví dụ trường hợp LiF (χ_{Li} = 1,0; χ_F = 4,0), ta có thể xem nó có liên kết ion, nhưng với $\ell = 0,152$ nm và $\mu = 6,33D$ rút ra $\delta = \dfrac{6,33}{48.0,152} = 0,87$ tức 87% đặc tính ion.

Vậy một liên kết ion không phải là 100% đặc tính ion. Năng lượng liên kết ion có thể xem như là tổng của hai đại lượng E_1 và E_2:

E_1 là năng lượng hút tĩnh điện giữa Li^+ và F^- ở khoảng cách r: $E_1 = \dfrac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

E_2 là năng lượng đẩy xuất hiện khi chúng ở khoảng cách ngắn $E_2 = \dfrac{A}{r^n}$, A là một số dương còn n là một số lớn hơn 1. Vậy $E = \dfrac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \dfrac{A}{r^n}$.

Điều kiện cân bằng của phân tử tương ứng với $\dfrac{dE}{dr} = 0$. Điều này cho phép tính độ dài liên kết cũng như năng lượng phân tử ion (gồm hai ion ngược dấu).

3.3. Phân tử nhiều nguyên tử

3.3.1. Đặt vấn đề

Đối với phân tử nhiều nguyên tử, khi áp dụng thuyết orbital phân tử, ta gặp phải nhiều khó khăn:

– Số orbital nguyên tử tăng lên rất nhiều nên gặp khó khăn về mặt toán học.

– Liên kết cộng hoá trị có *tính định xứ và định hướng,* tức cặp điện tử góp chung chỉ chuyển động trong không gian hai nguyên tử và hướng ưu tiên dọc trục liên kết. Khi áp dụng thuyết MO cho phân tử hai nguyên tử thì điều đó là đương nhiên, nhưng khi áp dụng thuyết MO cho phân tử nhiều nguyên tử thì không còn tính định xứ và định hướng nữa vì điện tử trong MO chuyển động trong không gian toàn phân tử.

Vì thế, các nhà hoá học phải tìm cách mô tả các orbital liên kết mà vẫn giữ được tính chất định xứ và định hướng. Do đó đã sinh ra *thuyết liên kết hoá trị* (VB) như một sự đơn giản hoá lý thuyết chung về orbital phân tử, thuyết này chỉ có giá trị để tạo ra khung σ của phân tử. Khung này được tạo thành bởi các MO kiểu σ tức là bởi sự xen phủ dọc trục. Để giải quyết điều đó, Pauling đã đề nghị xây dựng các orbital phân tử hai nhân để bảo đảm tính định xứ và định hướng, nhưng thay cho các MO hai nhân trước đây được xây dựng từ các AO thuần tuý của nguyên tử tham gia, ông dùng các orbital được gọi là *orbital lai hoá*, tức các orbital tạo ra do sự *tổ hợp tuyến tính các AO hoá trị của cùng một nguyên tử.*

3.3.2. Sự lai hoá các AO

a) Nguyên lý: Xét các nguyên tố chu kỳ hai chẳng hạn, các AO hoá trị là 2s, $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$ mà ta đơn giản hoá bằng cách ký hiệu s, x, y, z. Đó là các nghiệm của phương trình S. Vì phương trình là tuyến tính nên tổ hợp tuyến tính các nghiệm cũng là nghiệm của phương trình. Nói một cách khác, ta có thể thay 4 AO s, x, y, z bằng 4 orbital mới được gọi là các *orbital nguyên tử lai hoá*, bằng cách tổ hợp tuyến tính các AO nguyên thuỷ. Các AO lai hoá này sẽ phù hợp với sự phân bố không gian thực của phân tử (tức phù hợp thuyết Gillespie).

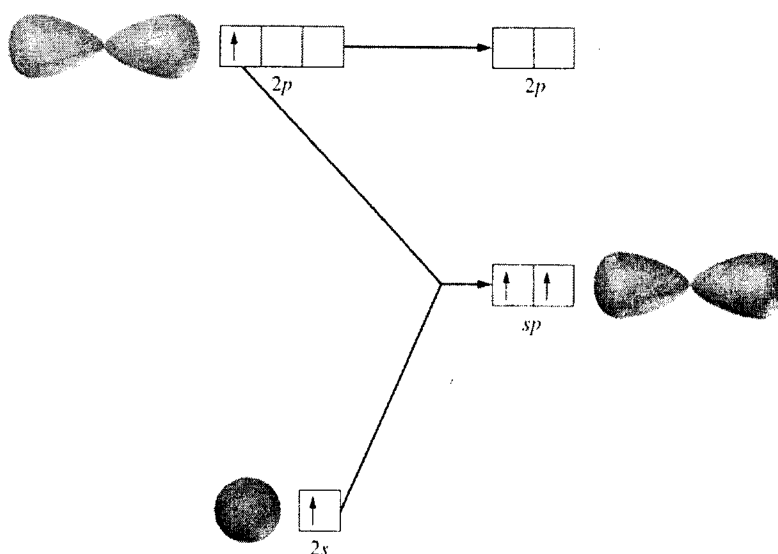
b) Các dạng lai hoá

– Lai hoá sp (hay lai hoá hai phương): Khi tổ hợp tuyến tính các AO s và z ta được hai AO lai hoá hai phương (digonal) ký hiệu là d_1 và d_2 với biểu thức:

$$d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s+z) \text{ và } d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s-z)$$

Hai AO lai hoá này giống hệt nhau nhưng hướng về hai phía trên cùng trục z.

Hình 3–15 là ví dụ về sự lai hoá sp trong nguyên tử Be: [He] [↑|↑] [|] (sp, 2p)

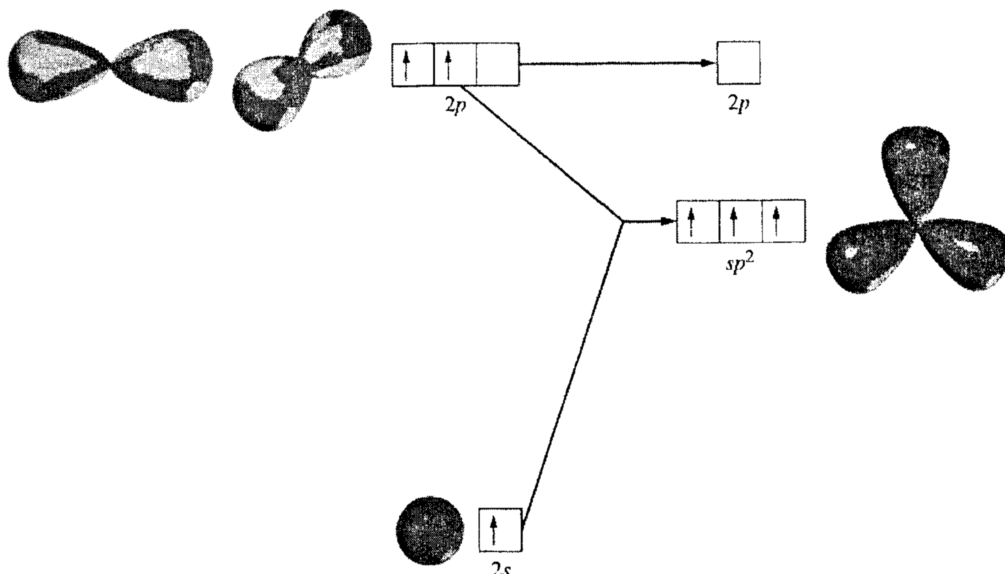


Hình 3–15

Lai hoá sp thể hiện trong các phân tử có liên kết thẳng như $BeCl_2$, C_2H_2, HCN, CO_2,...

– Lai hoá sp^2 (hay lai hoá ba phương).

Tổ hợp tuyến tính ba AO s, x, y ta được ba AO lai hoá ba phương (trigonal) sp^2 được ký hiệu là t_1, t_2 và t_3 đồng nhất bằng phép quay 120^0 (hình 3–16).

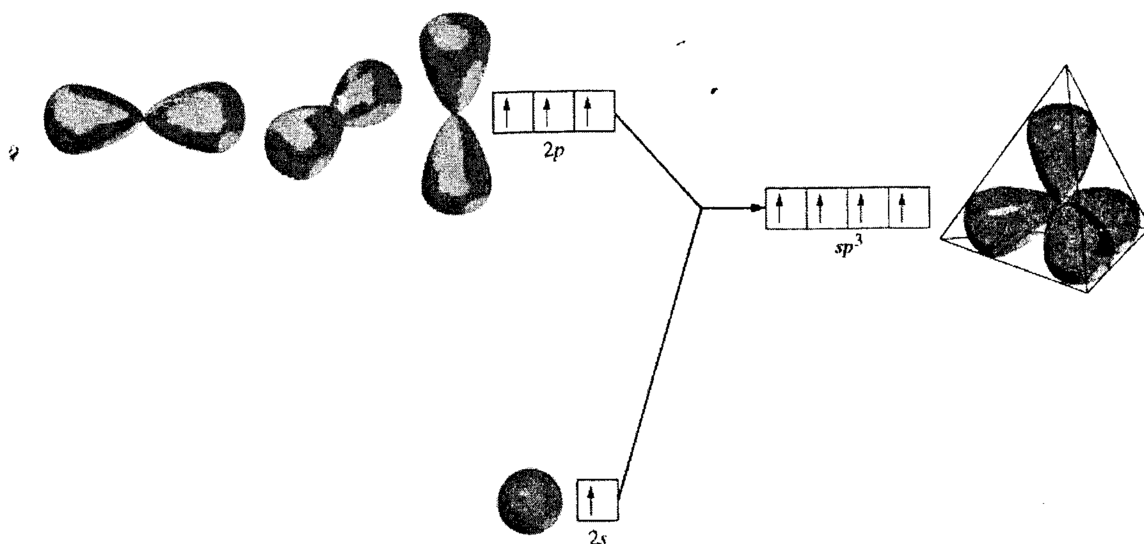


Hình 3–16

Lai hóa ba phương thể hiện trong phân tử các hợp chất như SO_2, O_3, etylen (olefin), ...

– Lai hoá sp^3: lai hoá bốn phương (hoặc tứ diện đều: tetrahedral)

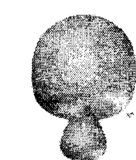
Tổ hợp tuyến tính 4 AO s, x, y, z cho ta 4 AO lai hoá ký hiệu là T_1, T_2, T_3, T_4. Góc giữa các trục của các AO lai hoá là 109^0 28' (hình 3–17).



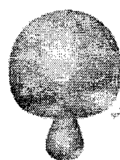
Hình 3–17

Lai hóa bốn phương thể hiện trong liên kết hydrocacbon no, phân tử amoniac, ion SO_4^{2-} ...

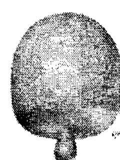
Sự hình thành các AO lai hoá sp, sp^2, sp^3, gần giống nhau. Hình 3–18 dưới đây cho phép ta so sánh hình dáng các AO lai hoá đó.



AO lai hoá sp



AO lai hoá sp^2

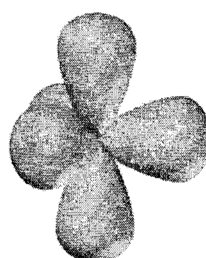


AO lai hoá sp^3

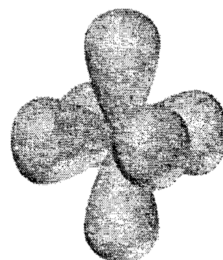
Hình 3–18

– Ngoài ba dạng lai hoá trên, với các nguyên tố ở chu kỳ 3 trở lên còn có sự tham gia của orbital d vào lai hoá nên ta còn có các dạng lai hoá sau:

+ Lai hoá sp^3d là tổ hợp tuyến tính các AO s, p_x, p_y, p_z và d_{z^2}. Tổ hợp này cho ta 5 AO lai hoá hướng từ tâm đến 5 đỉnh của lưỡng tháp tam giác (hình 3–19). Kiểu lai hóa này thể hiện trong các hợp chất vô cơ như PCl_5, PF_5, SF_4, XeO_3F_2, IO_2F_2, $Fe(CO)_5$...



Hình 3–19: Lai hoá sp^3d



Hình 3–20: Lai hoá sp^3d^2

+ Lai hoá sp^3d^2: Tổ hợp các AO $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ cho ta 6 AO lai hoá hướng từ tâm bát diện đều đến 6 đỉnh của nó (Hình 3–20).

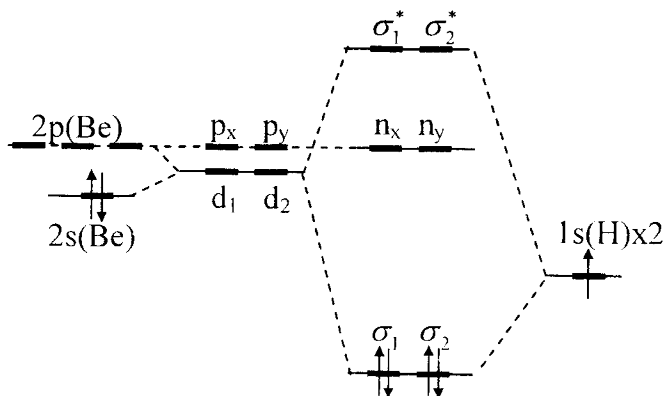
Kiểu lai hóa bát diện thể hiện trong rất nhiều các hợp chất như SF_6, XeF_4, IF_5, các hợp chất phức với số phối trí 6 như $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $Na_3[Fe(C_2O_4)_3]$, ...

c) Lựa chọn lai hoá

Việc lựa chọn các kiểu lai hoá để áp dụng cho các phân tử cụ thể không phải là tuỳ tiện mà phải dựa trên hiểu biết về hình học phân tử nhờ thuyết VSEPR của Gillespie. Sau đây là một số ví dụ

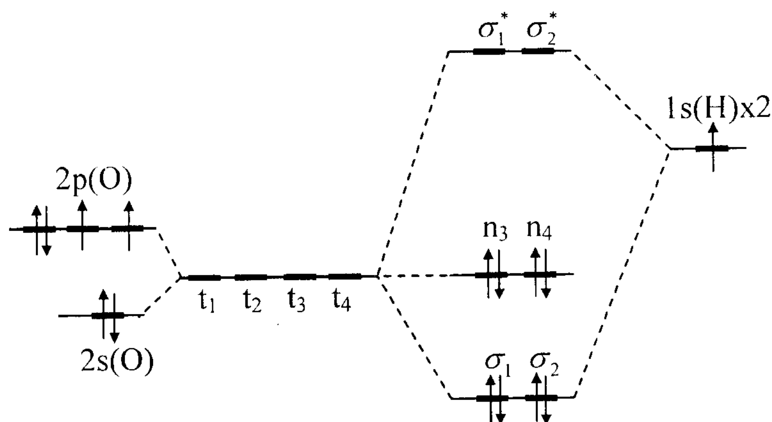
– Phân tử AH_2:

+ Phân tử BeH_2: là phân tử thẳng nên được mô tả thích hợp bởi lai hoá sp của Be. AO lai hoá d_1 hướng đến $1s_1$ của H cho σ_1 và σ_1^*. Tương tự, d_2 tương tác với $1s_2$ của H khác cho σ_2 và σ_2^*. Vì đối xứng nên σ_1 và σ_2 cũng như σ_1^* và σ_2^* có cùng mức năng lượng. Sơ đồ năng lượng của liên kết trong BeH_2 được chỉ ra trên hình 3–21.



Hình 3–21

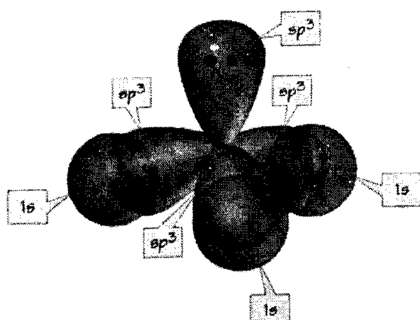
+ Phân tử nước: Phân tử nước có góc 105^0. Hai cặp điện tử liên kết và hai cặp điện tử không liên kết xung quanh O đẩy xa nhau nên có hình tứ diện. Do đó tốt nhất là mô tả bằng lai hoá sp^3. Sơ đồ năng lượng của phân tử nước được chỉ ra trên hình 3–22.



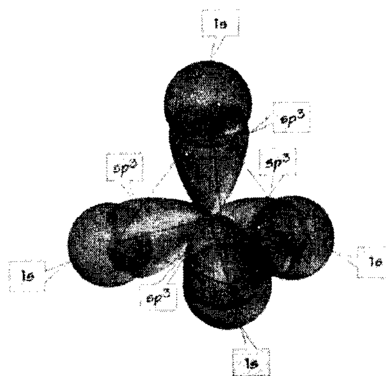
Hình 3–22

– Phân tử AH_3:

Phân tử NH_3 hoặc ion H_3O^+ trong đó nguyên tử trung tâm được mô tả tốt nhất bằng lai hoá sp^3. Hình 3–23 là phân tử NH_3. Thực tế góc HNH là 107^0, tức không phải tứ diện đều vì có một cặp điện tử không liên kết.



Hình 3–23: Phân tử NH_3

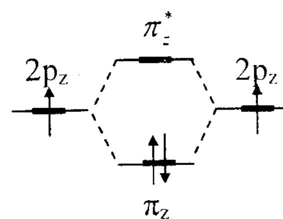


Hình 3–24: Phân tử CH_4

– Phân tử AH_4: Đó là trường hợp phân tử CH_4 (hình 3–24). Nó được mô tả hoàn hảo bởi lai hoá sp^3 và có đối xứng tứ diện đều đúng như tiên đoán bởi thuyết Gillespie.

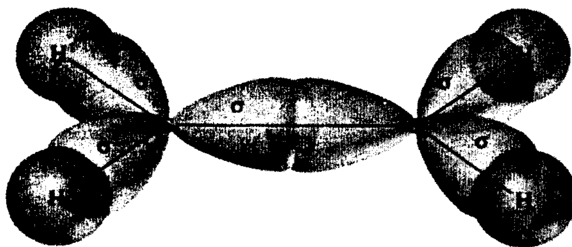
– Phân tử có liên kết π định xứ:

+ Trường hợp một liên kết π: Đơn giản nhất là phân tử C_2H_4. Mỗi nguyên tử cacbon có lai hoá sp^2 và như vậy nó có 3 AO lai hoá để cho 3 liên kết σ: một liên kết C—C và hai liên kết C—H. Các liên kết σ này tạo thành khung mà các trục của chúng nằm trên một mặt phẳng (hình 3–26a). Còn lại ở mỗi cacbon một orbital p_z không tham gia lai hoá, có trục thẳng góc với mặt xy nên không thể tạo liên kết σ mà xen phủ cạnh sườn tạo liên kết π (hình 3–26b).

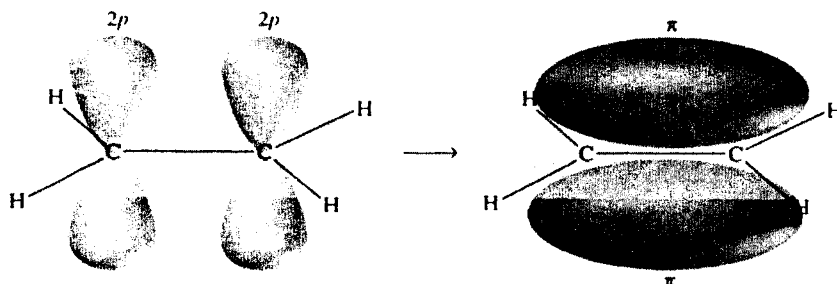


Hình 3–25

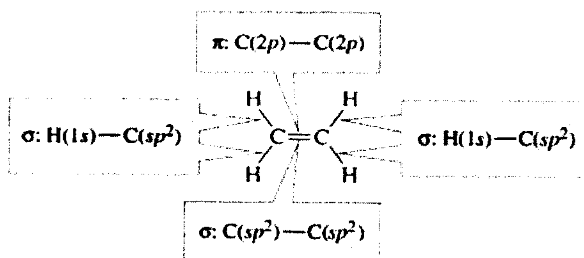
Sơ đồ năng lượng liên kết π trình bày trên hình 3–25. Liên kết tương tự có thể hình thành giữa hai nguyên tử khác nhau. Ví dụ giữa C và O trong aldehyd.



Hình 3–26a: Khung liên kết σ trong etylen



Hình 3–26b: Tạo liên kết π bởi sự xen phủ cạnh sườn của các orbital $2p_z$ trong etylen

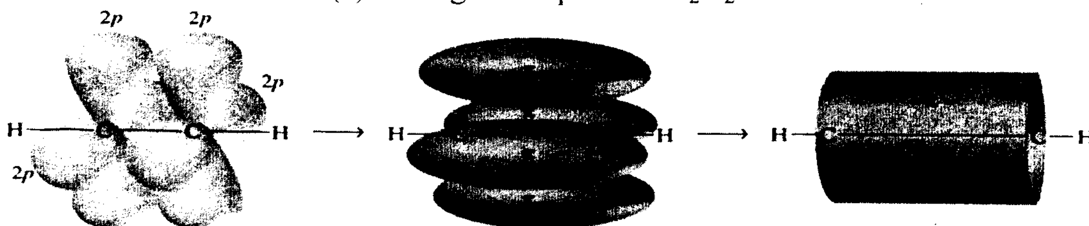


Hình 3–26c: Sự lai hoá và sơ đồ liên kết trong phân tử etylen

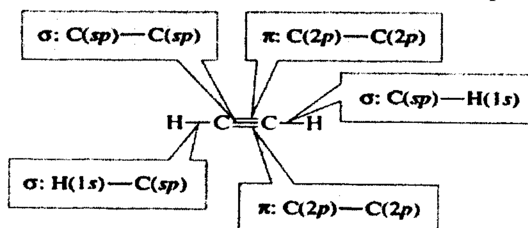
+ Trường hợp hai liên kết π: Đó là liên kết trong axetilen C_2H_2. Cấu tạo thẳng của phân tử C_2H_2 cho phép áp dụng một cách thích hợp lai hoá sp (hình 3–27). Bậc liên kết giữa hai nguyên tử C là 3. Sơ đồ năng lượng của các liên kết π trong trường hợp này tương tự như trong trường hợp etylen.



(a) Khung σ của phân tử C_2H_2



(b) Tạo liên kết π bằng sự xen phủ các orbital p_x và p_y



(c) Sự lai hoá và sơ đồ liên kết trong phân tử axetylen

Hình 3–27

3.4. Thuyết Hückel cho phân tử với liên kết π không định xứ

3.4.1. Cơ sở lý thuyết của Hückel

Để đơn giản hóa việc mô tả phân tử, Hückel đã tách các MO σ ra khỏi MO π, xem các MO σ tạo thành bộ khung phân tử. Khi đó liên kết σ là hai nhân, tức định xứ. Nhằm mục đích đó, ông đã sử dụng các AO lai hoá và như vậy cả hệ thống liên kết σ là định xứ và định hướng.

Các MO π thì ngược lại: đa nhân, tức không định xứ. Các MO π được xem như nằm trong trường của cả bộ khung σ.

Giả sử phân tử có n nguyên tử. Mỗi nguyên tử có một AO z tham gia liên kết π. Tất cả các MO φ_i thu được bằng tổ hợp tuyến tính n AO z có trục song song nhờ xen phủ cạnh sườn sẽ tạo ra một hệ π. Ta có thể viết:

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^{r=n} c_{ir} z_r$$, chữ r (trong z_r) chỉ nguyên tử có AO z tương ứng.

Với công thức đó, người ta có thể tính năng lượng e_i của điện tử tương ứng.

Việc khai triển toán học dẫn đến:

$$\sum_r c_{ir}(hrs - e_i Srs) = 0$$

Ở đây: – **Srs** là tích phân phủ giữa các AO z_r và z_s: $Srs = \int z_r z_s d\tau$.

– **Hrs** là một đại lượng năng lượng: $hrs = \int z_r H z_s d\tau$ (sẽ làm rõ dưới đây).

Vậy ta thu được một hệ n phương trình tuyến tính với n ẩn số (các hệ số c_{ir}).

Để hệ phương trình này nhận nghiệm khác không, định thức sau, được gọi là *định thức thế kỷ*, phải bằng không:

$$\det|hrs - e_i Srs| = 0$$

Định thức này có n hàng và n cột đưa đến phương trình bậc n. Với mỗi nghiệm e_i ta có thể tính các hệ số C_{ir} tương ứng nhờ biểu thức $\sum_r c_{ir}(hrs - e_i Srs) = 0$. Nhớ rằng các MO φ_i khác nhau phải được chuẩn hoá, tức $\int \varphi_i^2 d\tau = 1$.

3.4.2. Các giả thiết đơn giản hóa của Hückel đối với các hệ số của phương trình thế kỷ

– Tích phân phủ Srs: Srs = 1 nếu r = s bởi vì các AO chuẩn hoá (điều này không phải là giả thiết) và Srs = 0 nếu r ≠ s, tức là tích phân phủ bằng không với hai nguyên tử bất kỳ nào tham gia. Giả thiết đó hơi liều bởi vì không thể bỏ qua sự xen phủ của hai nguyên tử liên kết trực tiếp, tuy vậy nhờ giả thiết đó mà các tính toán được đơn giản đi nhiều.

– hrs: có hai trường hợp:

- r = s: tích phân hrs, ký hiệu là α_r, được quyết định bởi một mình AO z_r. α_r được gọi là *tích phân Coulomb*, có giá trị âm.

Nếu tất cả các nguyên tử nghiên cứu giống nhau (ví dụ các nguyên tử C trong etylen, butadien hoặc benzen) thì tích phân Coulomb bằng nhau và được ký hiệu là α.

- r ≠ s: hrs = β nếu các ngyên tử r và s nối trực tiếp với nhau, nếu không thì hrs = 0.

β được gọi là *tích phân trao đổi* và cũng là một đại lượng âm.

3.4.3. Áp dụng

a) Cho etylen

Trong etylen MO π là định xứ. Nghiên cứu hai AO z của hai nguyên tử cacbon đưa đến phương trình:

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & \beta \\ \beta & \alpha - e \end{vmatrix} = 0$$

Phương trình đó chấp nhận 2 nghiệm: $e_1 = \alpha + \beta$ và $e_2 = \alpha - \beta$ ($e_1 < e_2$). Ở trạng thái cơ bản, cả hai điện tử có mặt trong MO liên kết với năng lượng e_1, tức có năng lượng E = $2e_1 = 2(\alpha + \beta)$.

Tiếp theo ta tính các hệ số C_{ir} của MO φ_i:

Với $\varphi_1 = C_{11}z_1 + C_{12}z_2$ (MO liên kết π), cần giải hệ phương trình:

$$C_{11}(\alpha - e_1) + C_{12}\beta = 0$$

$$C_{11}\beta + C_{12}(\alpha - e_1) = 0$$

Đưa đến $C_{11} = C_{12}$, tức $\varphi_1 = C_{11}(z_1 + z_2)$. Sử dụng điều kiện chuẩn hoá đối với φ_1 ta tìm được:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 + z_2)$$

Kết quả này đã tìm thấy trước đây do tính đối xứng nên phần đóng góp của hai AO z là như nhau.

Với φ_2 (MO phản liên kết π^*), ứng với năng lượng e_2, ta tìm được $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_2)$.

b) Cho butadien

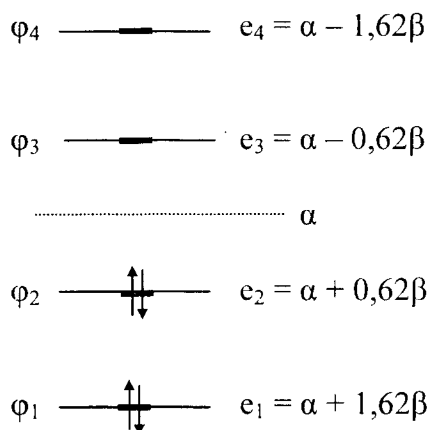
Với tất cả các MO φ_i ta có: $\varphi_i = \sum_{r=1}^{r=n} c_{ir} z_r$ từ đó định thức thế kỷ là:

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - e & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - e & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - e \end{vmatrix} = 0$$

Đặt $\chi = \dfrac{\alpha - e}{\beta}$, ta được: $\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$ điều đó đưa đến: $\chi^4 - 3\chi^2 + 1 = 0$

Giải phương trình bậc bốn ta được: $\chi = \pm\dfrac{1+\sqrt{5}}{2} = \pm 1,618$ và $\chi = \pm\dfrac{-1+\sqrt{5}}{2} = \pm 0,618$

Sơ đồ năng lượng các MO được chỉ ra trên hình 3–28. Bốn điện tử π được điền vào hai MO liên kết không định xứ φ_1 và φ_2. Ta có thể tính các hệ số của các MO φ_i một cách dễ dàng bằng một phần mềm chuyên dụng. Nếu các liên kết π là định xứ thì theo công thức Lewis năng lượng của hệ hai liên kết π sẽ là E' = 4(α + β) tức là hai lần lớn hơn năng lượng liên kết π của etylen.



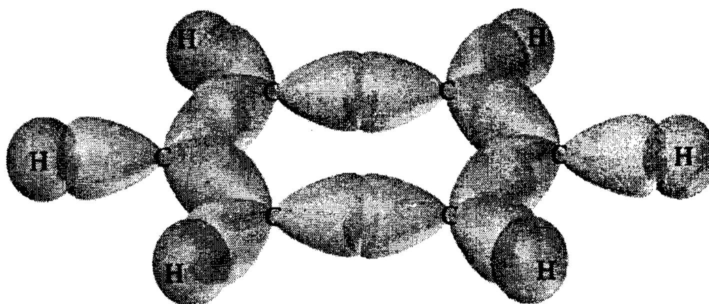
Hình 3–28

Với hệ không định xứ ta có $E = 2e_1 + 2e_2 = 4\alpha + 4,48\beta$ tức E < E'.

ΔE = E' – E = –0,48β là năng lượng được lợi do việc không định xứ của các điện tử. Đó chính là năng lượng có tên là *năng lượng cộng hưởng*. Ta thấy rằng sự không định xứ của điện tử làm cho cấu trúc phân tử bền hơn.

c) Cho benzen

Trong phân tử benzen, 6 nguyên tử cacbon đều có lai hoá sp^2, do đó tạo ra bộ khung σ như hình 3–29 dưới đây gồm 6 liên kết σ C–C và 6 liên kết σ C–H mà các trục đều nằm trên một mặt phẳng:



Hình 3–29

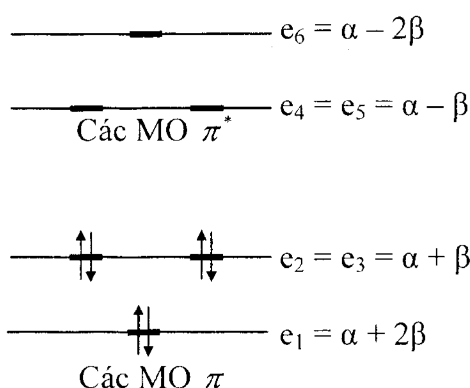
Còn lại 6 điện tử z thẳng góc với mặt phẳng σ sẽ xen phủ cạnh sườn tạo ra một hệ liên kết π không định xứ trên toàn bộ 6 nguyên tử cacbon.

Việc tìm nghiệm phương trình thế kỷ đưa đến định thức:

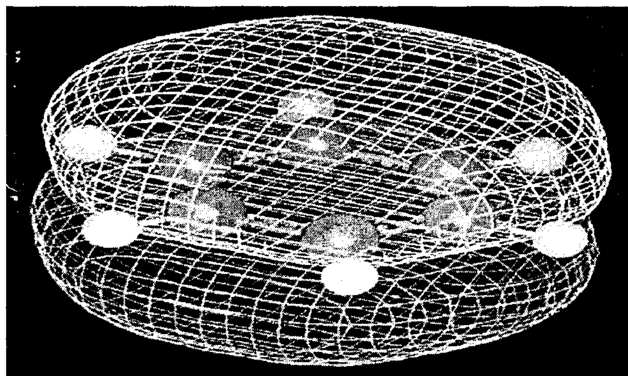
$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

Hệ này giải rất dễ dàng nhờ có nhiều yếu tố đối xứng. Ta tìm thấy 6 MO, trong đó 3 MO liên kết $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ và 3 MO phản liên kết $\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$. Sơ đồ năng lượng được chỉ ra trên hình 3–30. Sáu điện tử được điền vào 3 MO liên kết không định xứ $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$.

Mô hình phân tử benzen với liên kết π không định xứ được xây dựng bằng máy tính như sau (hình 3–31):



Hình 3–30



Hình 3–31

Năng lượng không định xứ của liên kết π trong benzen là $E = 2e_1 + 4e_2 = 6\alpha + 8\beta$. Nếu theo công tức của Kekule thì năng lượng của nó gấp ba lần năng lượng của etylen, tức: $E' = 6(\alpha + \beta)$, tức $\Delta E = E' - E = -2\beta$. Đó là năng lượng cộng hưởng. Ta thấy nó lớn hơn năng lượng cộng hưởng của butadien rất nhiều. Vì thế phân tử benzen rất bền, mặc dầu theo công thức Kekule, nó có ba liên kết đôi.

Trong các hợp chất vô cơ có nhiều chất có liên kết π không định xứ với các kiểu lai hóa khác nhau như: O_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_2, CO_2...

CHƯƠNG 4

CÁC TRẠNG THÁI TẬP HỢP CỦA VẬT CHẤT

Trong các chương trước, chúng ta đã nghiên cứu cấu tạo nguyên tử, phân tử, ion. Nhưng trong các điều kiện thường, các hạt đó không tồn tại độc lập mà tương tác với nhau để tồn tại trong một cấu trúc cao hơn: đó là các *trạng thái tập hợp của vật chất.*

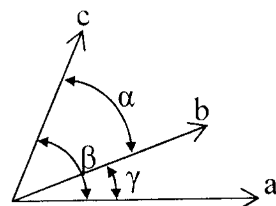
Tuỳ điều kiện bên ngoài, các chất có thể tồn tại dưới những trạng thái khác nhau: khí, lỏng hoặc rắn. Việc một chất tồn tại ở trạng thái nào tuỳ thuộc vào bản chất và đặc trưng tương tác giữa các hạt tạo thành chất đó trong điều kiện đã cho.

Trong tất cả các trạng thái tập hợp của vật chất, tương tác giữa các hạt, suy cho cùng, đều mang bản chất điện, tức là có sự tham gia trực tiếp hay gián tiếp của các điện tử. Nói chung, khi điều kiện bên ngoài không thay đổi quá lớn, sự chuyển trạng thái không làm thay đổi thành phần hợp thức của phân tử nhưng chắc chắn làm thay đổi cấu trúc của nó và đưa đến thay đổi tính chất hoá học. Sau đây ta sẽ xét các trạng thái khác nhau.

1. TRẠNG THÁI RẮN

Trạng thái rắn là trạng thái mà trong đó các nguyên tử, ion hoặc phân tử chỉ dao động xung quanh vị trí cân bằng, khác với trạng thái lỏng và khí: các nguyên tử, ion hoặc phân tử dịch chuyển hoặc chuyển động hỗn loạn. Vì thế vật thể ở trạng thái rắn giữ được hình dạng của nó. Các chất ở trạng thái rắn được chia làm hai loại: tinh thể và vô định hình.

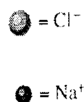
1.1. Tinh thể: Tinh thể là một trạng thái khá phổ biến của vật chất, trong đó các hạt được phân bố theo một quy luật xác định tạo thành *mạng lưới tinh thể*. Quy luật sắp xếp các hạt trong tinh thể quyết định hình dáng bên ngoài của tinh thể. Trong thiên nhiên, đôi khi ta gặp những tinh thể hoàn thiện có hình dáng lý tưởng. Đó là các *đơn tinh thể*. Trên thực tế thường gặp các tinh thể không hoàn thiện chồng chất hỗn độn, được gọi là *đa tinh thể*. Bộ môn khoa học nghiên cứu hình dạng tinh thể được gọi là *hình học tinh thể*.

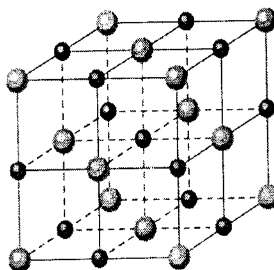


Hình 4–1

1.1.1. Sơ lược về hình học tinh thể

Để mô tả một mạng lưới không gian của tinh thể, người ta dùng hình hộp tạo thành bởi ba vectơ có độ dài a, b, c xuất phát từ một đỉnh hình hộp, tạo với nhau ba góc α, β, γ (Hình 4–1). *Ô mạng cơ sở* là hình hộp nhỏ nhất mà khi ta tịnh tiến nó theo ba hướng của ba vectơ đó để các hình hộp này đặt sát bên nhau, ta được mạng lưới tinh thể cần mô tả. Ví dụ ô mạng cơ sở của tinh thể NaCl, lập phương tâm mặt (hình 4–2) và CsCl, lập phương tâm khối

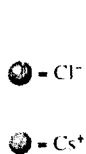


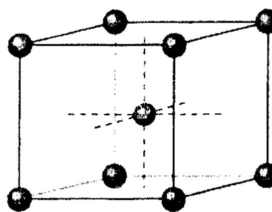


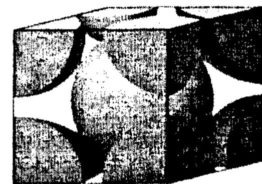


Hình 4–2

(hình 4–3). Đặt các hộp này sít bên nhau theo ba chiều, ta được mạng không gian của tinh thể NaCl và CsCl. Số hạt bao quanh một hạt cho trước và có khoảng cách như nhau đối với hạt trung tâm đó được gọi là *số phối trí*. Các giá trị a, b, c và α, β, γ được gọi là *hằng số mạng lưới*. Các hằng số đó quyết định tính đối xứng của tinh thể.



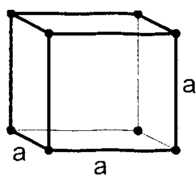




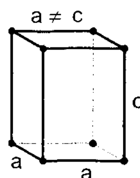
Hình 4–3

Dựa vào tính đối xứng của tinh thể người ta chia các tinh thể thành 7 hệ với tính đối xứng giảm dần như sau:

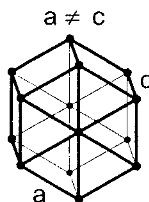
Hệ	Độ dài các vectơ	Góc giữa các vectơ
Lập phương	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Tứ phương	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Lục phương	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$
Mặt thoi	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$
Trực thoi	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Đơn tà (một xiên)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^0$ $\beta \neq 90^0$
Tam tà (ba xiên)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$



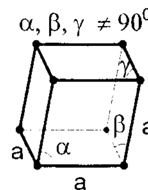
Lập phương



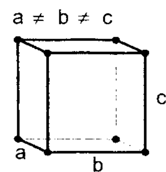
Tứ phương



Lục phương

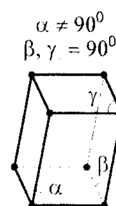


Mặt thoi

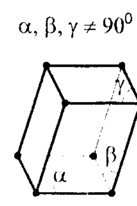


Trực thoi

Mỗi hệ lại có những khả năng khác nhau trong việc đặt các hạt (ion, nguyên tử, phân tử) vào các vị trí trong ô mạng cơ sở, các vị trí đó được gọi là *nút mạng*. Trong ví dụ trên (hình 4–2 và 4–3), hệ lập phương, ngoài ô mạng đơn giản, còn có mạng lập phương mặt tâm và thể tâm. Bravais, dựa vào lý thuyết về *nhóm đối xứng*, đã rút ra 14 khả năng tạo mạng lưới khác nhau. Tất cả các vật liệu có cấu trúc tinh thể đều thuộc vào một trong các mạng Bravais này. Dưới đây là bảng trình bày 14 kiểu mạng lưới Bravais:

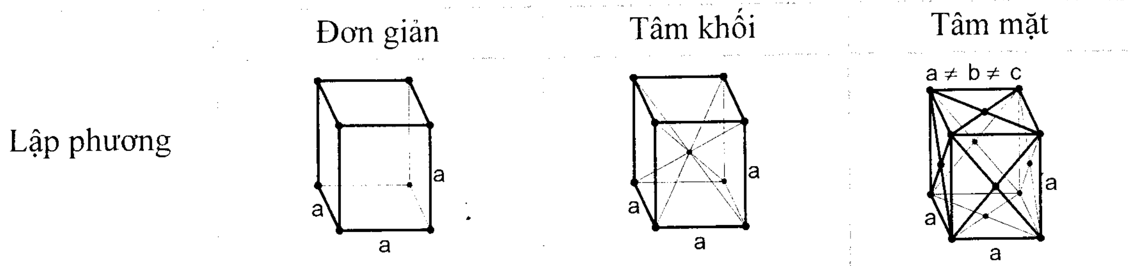


Đơn tà



Tam tà

Hệ tinh thể	**Mạng lưới Bravais**			
Tam tà	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^0$			
Đơn tà	Đơn giản $\alpha \neq 90^0$ $\beta, \gamma = 90^0$	Tâm đáy $\alpha \neq 90^0$ $\beta, \gamma = 90^0$		
Trực thoi	Đơn giản $a \neq b \neq c$	Tâm đáy $a \neq b \neq c$	Tâm khối $a \neq b \neq c$	Tâm mặt $a \neq b \neq c$
Lục phương	$a \neq c$			
Mặt thoi	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^0$			
Tứ phương	Đơn giản $a \neq c$	Tâm khối $a \neq c$		

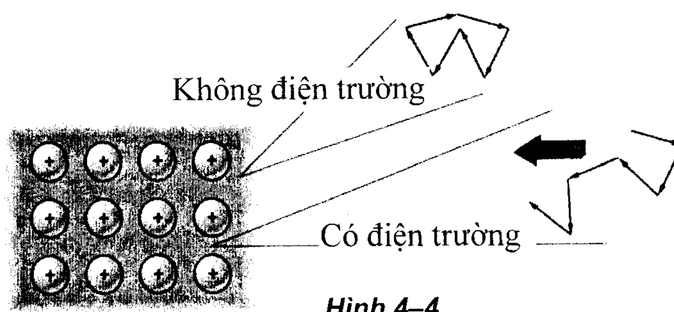


1.1.2. Liên kết trong tinh thể

a) Mạng lưới kim loại

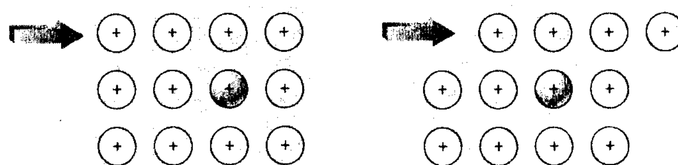
– Thuyết biển điện tử: Hầu hết kim loại trong điều kiện thường ở trạng thái rắn. Chúng có những tính chất vật lý đặc biệt: có ánh kim, dẫn điện, dẫn nhiệt và có thể chế biến cơ học (kéo sợi, rèn, dập, cán...). Để giải thích các tính chất đó, người ta đã đưa ra thuyết liên kết đặc biệt trong kim loại được gọi là *thuyết biển điện tử (hay khí quyển điện tử)*:

Theo thuyết này, tinh thể kim loại giống như một mạng lưới ion dương nhúng trong một biển điện tử. Ví dụ trong tinh thể Li kim loại, các ion Li^+ tạo thành mạng lưới và mỗi nguyên tử cống hiến một điện tử hoá trị của nó cho biển điện tử. Các điện tử hoá trị đó chuyển động tự do trong toàn mạng và không thuộc về một nguyên tử nhất định nào. Vì thế khi không có điện trường các điện tử đó chuyển động hỗn loạn, nhưng khi có điện trường, chúng sẽ chuyển động theo một hướng, tức dẫn điện (hình 4–4). Vì các điện tử chuyển động tự do trong toàn tinh thể nên chúng có thể dẫn nhiệt.

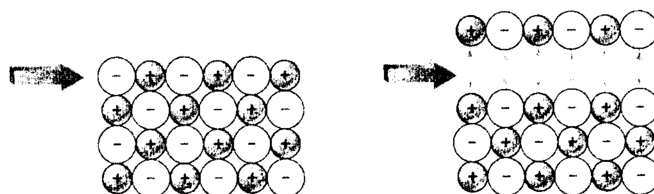


Hình 4–4

Trên hình 4–5 ta cũng thấy rõ thuyết biển điện tử có thể giải thích tính dễ kéo dài dát mỏng của kim loại. Khi có một lớp ion kim loại bị chuyển dịch, không có một liên kết nào bị bẻ gãy, khác với tinh thể ion nếu có một lớp ion bị chuyển dịch, các liên kết bị phá vỡ.



Tinh thể kim loại

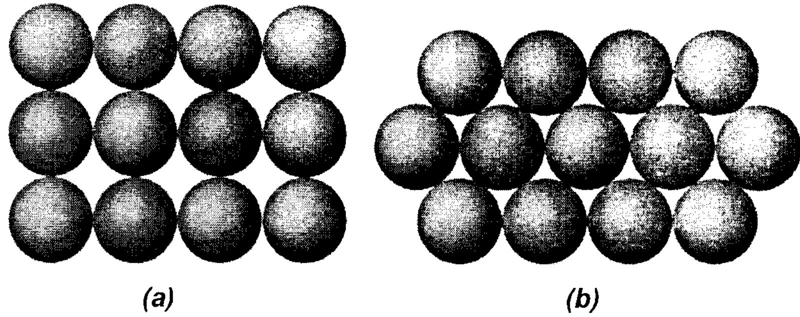


Tinh thể ion

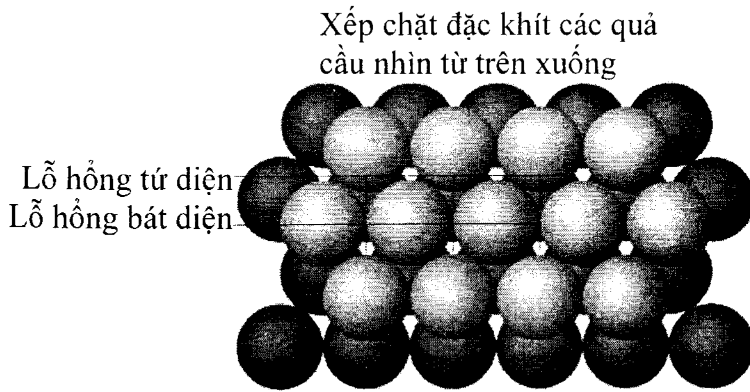
Hình 4–5

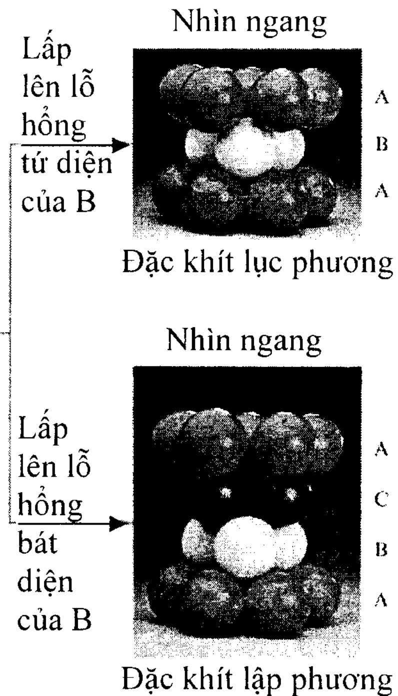
Các điện tử tự do trên bề mặt biển điện tử không bị giới hạn trong khả năng hấp thụ các phôton của vùng trông thấy đi tới như các điện tử liên kết với một nguyên tử, nên kim loại không trong suốt và ngay lúc đó chúng lại phát xạ lại với cùng bước sóng của ánh sáng đi tới. Điều đó giải thích tại sao kim loại có ánh kim.

– Nguyên tắc xếp chặt đặc khít: Trong tinh thể kim loại, các nguyên tử kim loại được sắp xếp theo *nguyên tắc xếp chặt đặc khít*, tức chúng tiếp xúc với nhau làm sao để khoảng trống giữa chúng là nhỏ nhất. Hình 4–6 cho ta thấy hai trường hợp sắp xếp hai chiều hở (a) và khít (b).



Hình 4–6



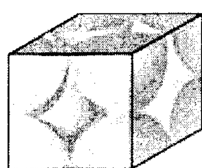
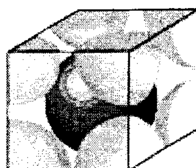
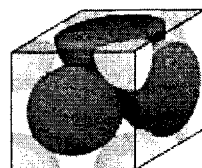


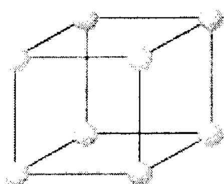
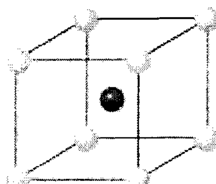
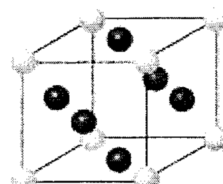
Hình 4–7

Hình 4–7 chỉ ra 2 khả năng xếp chặt các lớp đặc khít ba chiều: theo thứ tự ABAB..., tức lấp lên lỗ tứ diện của B (lỗ màu đỏ), thì ta được xếp chặt đặc khít lục phương viết tắt là h.c., còn nếu xếp chặt các lớp ABCABC..., tức lấp lên lỗ bát diện của B (lỗ màu trắng) ta được đặc khít lập phương tâm mặt viết tắt là c.f.c.. Cả hai trường hợp đều có số phối trí bằng 12 và độ đặc khít 74%. Trường hợp h.c. mỗi ô mạng cơ sở chứa 2 nguyên tử, còn c.f.c. chứa 4 nguyên tử.

Ngoài ra trong kim loại còn gặp kiểu xếp chặt đặc khít kém hơn: lập phương tâm khối ký hiệu c.c. có số phối trí 8 và độ đặc khít 68%. Mỗi ô mạng cơ sở chứa 2 nguyên tử.

Để xét số phối trí, số nguyên tử chứa trong một ô mạng cơ sở và tính toán độ đặc khít của các mạng tinh thể kim loại, ta có thể dựa vào hình vẽ các ô mạng cơ sở như được trình bày trên hình 4–8 đối với hệ lập phương làm một ví dụ.

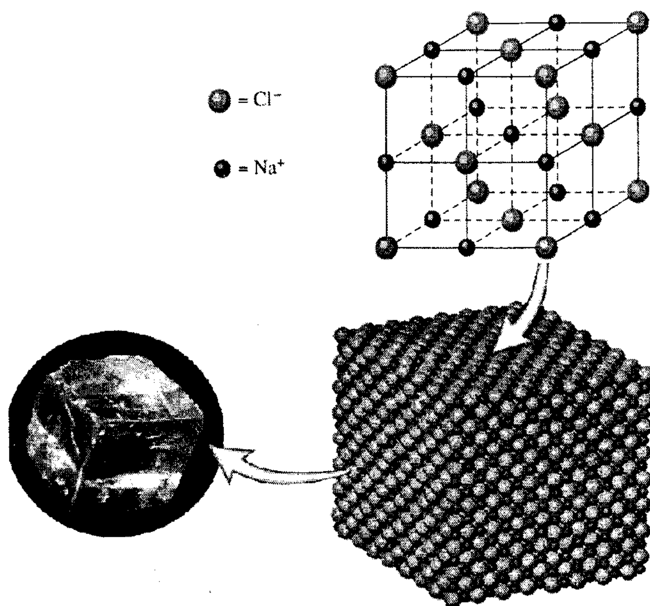




Lập phương đơn giản — Lập phương tâm khối — Lập phương tâm mặt

Hình 4–8

b) Mạng lưới ion

Trong tinh thể ion, các nút mạng là các ion dương và âm, chúng liên kết với nhau bằng lực hút tĩnh điện (lực hút Coulomb). Cũng giống như trong kim loại, liên kết ion không có tính định hướng, nên tinh thể ion cũng được hình thành bằng sự xếp chặt đặc khít (hình 4–9).



Hình 4–9

– Năng lượng liên kết ion: Ta có thể tính thế năng W_0 của một ion Na^+ ở tâm O của lập phương chẳng hạn: $W_0 = eV_0$, V_0 là thế năng tại điểm O sinh ra bởi tất cả các ion khác của mạng lưới. Nếu tính cho một mol NaCl, ta có N_A ion Na^+ và N_A ion Cl^- N_A là số Avogadro (xem hình 4–9).

Ion Na^+ ở tâm O được bao quanh bởi sáu ion Cl^- ở khoảng cách r, $r = r_+ + r_-$, 12 ion Na^+ ở khoảng cách $r\sqrt{2}$, 8 ion Cl^- ở khoảng cách $r\sqrt{3}$, 6 ion Na^+ ở khoảng cách 2r, ... Từ đó ta có:

$$V_0 = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{-6}{r} + \frac{12}{r\sqrt{2}} - \frac{8}{r\sqrt{3}} + \frac{6}{2r} + \dots\right) = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots\right)$$

Đặt: $M = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots$, M được gọi là *hằng số Madelung*. Việc tính hằng số M được tiến hành cho tất cả các ion của 1 mol NaCl.

Giá trị của hằng số Madelung phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể nghiên cứu. Người ta đã tính được giá trị của M với CsCl: 1,763; NaCl: 1,748; ZnS (blende): 1,63805; ZnS (wurtzite): 1,64132; CaF_2: 2,51939; TiO_2 (rutile): 2,3850; Al_2O_3 (corundum): 4,040; ...

Từ biểu thức $V_0 = -\dfrac{eM}{4\pi\varepsilon_0 r}$ suy ra: $W_0 = -\dfrac{Me^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$. Để thu được thế năng tĩnh điện E_1 của tập hợp $2N_A$ ion, ta sử dụng công thức tương tác của tập hợp các điện tích điểm. Ở đây do tính đối xứng, ta thu được $2N_A$ lần cùng một giá trị:

$$E_1 = \frac{1}{2}\sum_i q_i V_i = \frac{1}{2}(2N_A W_A) = N_A W_A \text{, do đó } E_1 = -\frac{N_A M e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

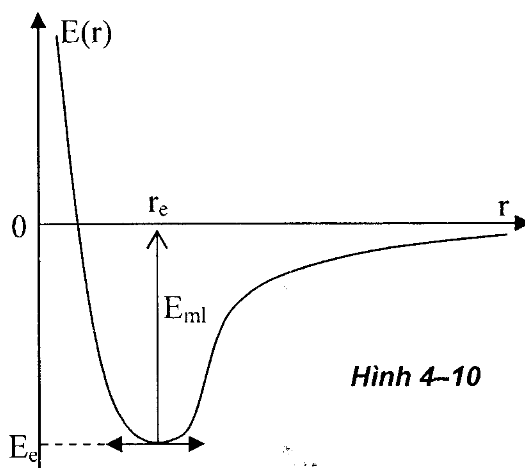
Ta nhận thấy rằng đại lượng $-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ là thế năng của một phân tử NaCl (ở trạng thái khí chẳng hạn), $-\dfrac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ là thế năng của một mol NaCl ở trạng thái khí. Khi nhân nó với M (hằng số Madelung), ta thu được thế năng của một mol NaCl rắn. Như vậy việc sử dụng hằng số Madelung cho phép tính đến tất cả các tương tác tĩnh điện giữa các ion.

– Điều kiện cân bằng: Năng lượng âm E_1 là do lực hút. Ta cần phải tính đến năng lượng đẩy có giá trị dương E_2, gây ra giữa các đám mây điện tử của các ion ở gần nhau. Đặt năng lượng đẩy $E_2 = \dfrac{A}{r^n}$, A là một hằng số dương, còn n là một số lớn hơn 1, ta có:

$E = -\dfrac{N_A M e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \dfrac{A}{r^n}$. Hàm này nhận cực tiểu với $\left(\dfrac{dE}{dr}\right)_{r_e} = 0$, tức $\dfrac{N_A M e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e^2} - n\dfrac{A}{r_e^{n+1}} = 0$.

Biểu thức này cho phép tính giá trị của A, $A = \dfrac{N_A M e^2 r_e^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n}$. Suy ra giá trị của E_e:

$E_e = -\dfrac{N_A M e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e}\left(1 - \dfrac{1}{n}\right)$. Giá trị của E_e ở cân bằng là *năng lượng cố kết* của tinh thể ion. Nó chính là năng lượng mạng lưới (E_{ml}) đổi dấu.



Hình 4–10

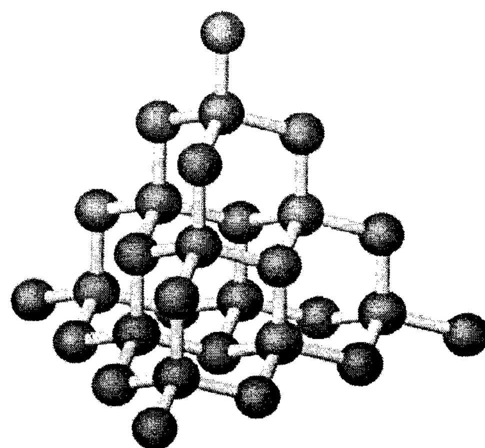
Hằng số n trong biểu thức năng lượng đẩy có thể xác định bằng *thực nghiệm theo khả năng chịu nén* của tinh thể. Với NaCl người ta thu được n = 8 và thông số ô mạng cơ sở a = 0,562 nm tức $r_e = a/2 = 0{,}281$ nm (Hình 4–10).

Từ đó ta tính được E_{ml} = 757 kJ/mol. Giá trị năng lượng mạng lưới cho phép giải thích tính bền của tinh thể NaCl, tức liên kết ion là liên kết mạnh. So sánh với kết quả tính năng lượng mạng lưới theo chu trình Born Haber là 786 kJ/mol (trang 92), ta thấy kết quả khá phù hợp.

c) Mạng lưới nguyên tử

Trong mạng lưới nguyên tử, các nút mạng là các nguyên tử và liên kết giữa các nguyên tử là liên kết cộng hoá trị, tức các nguyên tử góp chung điện tử để có vỏ điện tử khí trơ (quy tắc octet). Như vậy liên kết trong mạng lưới nguyên tử có tính định xứ và định hướng. Ta xét hai trường hợp điển hình:

– Kim cương (hình 4–11): Nguyên tử cacbon trong kim cương có lai hoá sp^3 (tứ diện đều). Mỗi nguyên tử C (ở tâm một tứ diện) liên kết với 4 nguyên tử C khác nằm trên đỉnh của tứ diện đều đó. Vì thế liên kết này rất bền và tinh thể kim cương là chất cách điện.

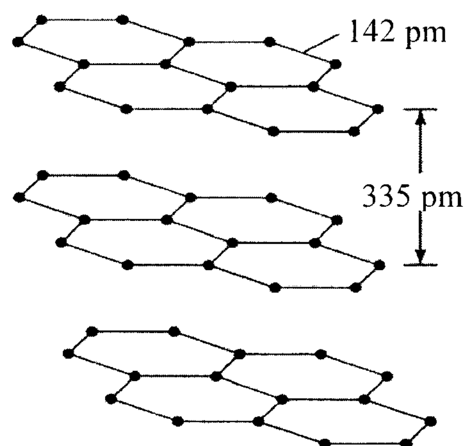


Hình 4–11

– Graphit: Trong tinh thể graphit, nguyên tử C có lai hoá sp^2. Mỗi nguyên tử C liên kết cộng hoá trị với ba nguyên tử C khác tạo ra bộ khung σ lục giác hai chiều (hình 4–12).

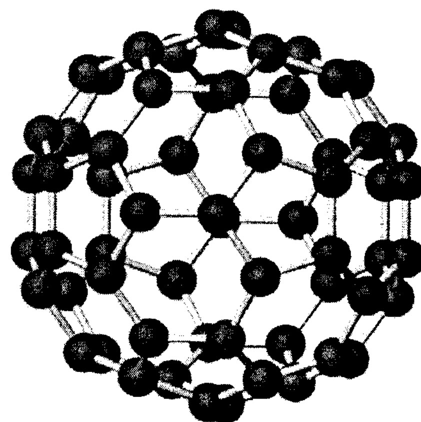
Mỗi nguyên tử cacbon còn một orbital p_z tạo liên kết không định xứ giữa các tấm graphit.

Ta thấy rõ độ dài liên kết σ C–C là 142 pm, chúng là liên kết bền (trong bezen là 139 pm). Còn độ dài liên kết giữa các tấm là 335 pm. Do đặc điểm cấu tạo tinh thể như vậy, graphít có tính dẫn điện, mềm, trơn do các lớp có thể trượt lên nhau, được dùng làm chất bôi trơn ở nhiệt độ cao.



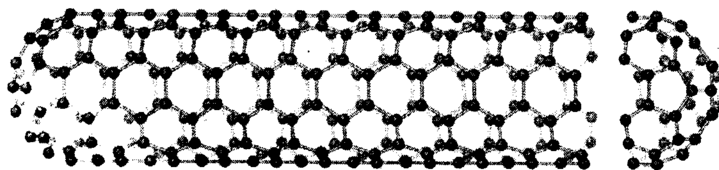
Hình 4–12

Gần đây từ các tấm graphit (được gọi là graphene) người ta đã điều chế được các dạng thù hình khác nhau của cacbon. Các cấu trúc này có nhiều hứa hẹn ứng dụng trong công nghệ nano như các quả cầu C_{60}, C_{70}, C_{82} và ống nanocacbon (carbon nanotube). Trên hình 4–13 là phân tử C_{60} có dạng đa diện gồm 12 mặt ngũ giác đều và 20 mặt lục giác đều, được gọi là buckminsterfullerenes (hoặc đơn giản là fullerenes), theo tên của một kiến trúc sư nổi tiếng là Buckminster Fuller chuyên thiết kế mái vòm đa diện.



Hình 4–13

Các ống nano cacbon (hình 4–14), tùy theo hướng của góc cuộn, có thể là vật dẫn điện, bán dẫn hoặc cách điện, hiện đang được nghiên cứu ứng dụng làm các linh kiện cho các bộ vi xử lý với những hứa hẹn về tính chất và hiệu quả cao hơn bán dẫn Si rất nhiều lần.



Hình 4–14

d) Mạng lưới phân tử

Trong mạng lưới phân tử, các phân tử giữ được tính riêng biệt của nó, tức liên kết bên trong phân tử vẫn được giữ nguyên như phân tử ở trạng thái khí. Các điện tử tham gia liên kết là định xứ nên tinh thể phân tử là chất cách điện.

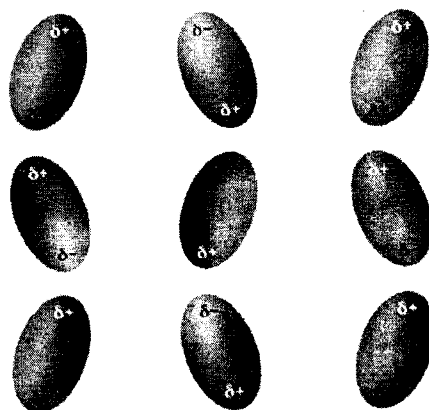
Vậy sự cố kết (cohesion) trong tinh thể phân tử là do liên kết giữa các phân tử. Đó là *liên kết (lực) Van der Waals* và trong một số trường hợp có thêm *liên kết hydro*.

– Lực Van der Waals: Gồm ba loại lực:

+ Lực định hướng: Lực định hướng xuất hiện giữa các phân tử có cực với nhau. Khi hai phân tử có cực chuyển động nhiệt đến gần nhau, chúng sẽ xoay hướng để các cực khác dấu hút nhau và các cực cùng dấu đẩy nhau (Hình 4–15). Từ đó ta thấy độ phân cực càng lớn thì lực định hướng càng mạnh. Các tính toán khá phức tạp đã đi đến công thức thế năng hút trung bình giữa các phân tử phân cực như sau:

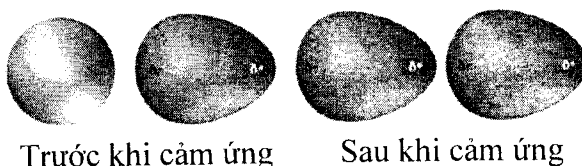
$$V_1 = -\frac{\lambda_1 \mu^4}{d^6}$$

λ_1: là một hằng số, μ: moment lưỡng cực của phân tử d: khoảng cách trung bình giữa các phân tử. Thế năng này là âm, tương ứng với một lực hút giữa các phân tử tỷ lệ với $-1/d^7$.



Hình 4–15

+ Lực cảm ứng: xuất hiện giữa phân tử có cực, với moment lưỡng cực μ, và phân tử không cực, với khả năng phân cực α (hình 4–16). Khi đó phân tử không cực sẽ nhận một moment lưỡng cực cảm ứng: $\vec{\mu} = \alpha\vec{E}$, $\vec{E}$ là điện trường tạo ra bởi phân tử phân cực. Cuối cùng ta lại có tương tác giữa hai phân tử phân cực.. Các tính toán thế năng cảm ứng cho công thức:



Trước khi cảm ứng Sau khi cảm ứng

Hình 4–16

$$V_2 = -\frac{\lambda_2 \alpha \mu^2}{d^6}$$, λ_2: là một hằng số mới.

+ Lực khuếch tán: Lực này xuất hiện giữa các phân tử không cực. Khi các phân tử không cực chuyển động không ngừng (khuếch tán), chúng va chạm nhau, gây ra các *lưỡng cực tạm thời* do sự lệch các trọng tâm điện tích. Các lưỡng cực tạm thời cảm ứng lẫn nhau và hút nhau. London đã tính năng lượng tương tác khuếch tán bằng:

$$V_3 = -\frac{\lambda_3 \alpha^2}{d^6}$$, λ_3: là một hằng số mới.

Cuối cùng, tổng thế năng hút giữa các phân tử là:

$$V = -\frac{1}{d^6}\left(\lambda_1\mu^4 + \lambda_2\alpha\mu^2 + \lambda_3\alpha^2\right) = -\frac{\lambda}{d^6}$$

Năng lượng này có giá trị âm tỷ lệ với $1/d^6$, tương ứng với một lực hút tỷ lệ với $1/d^7$.

Vậy liên kết Van der Waals là tổng tất cả các tương tác hút giữa các phân tử mà năng lượng của nó tỷ lệ với $1/d^6$.

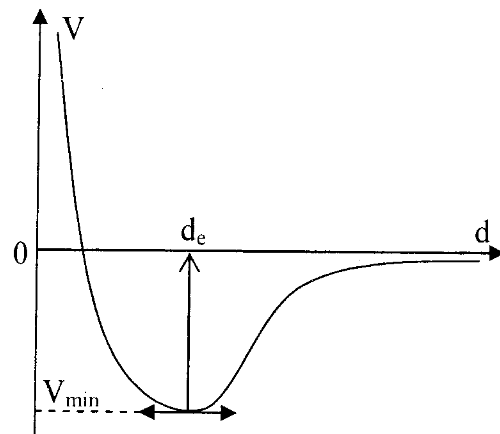
Nếu chỉ có lực hút thì không thể giải thích sự tồn tại của khoảng cách giữa các phân tử. Do vậy phải có lực đẩy giữa các phân tử. Lực này ngăn cản các phân tử xâm nhập vào nhau và sinh ra thế năng đẩy dương V_4. Người ta đã đưa ra công thức cho thế năng đẩy:

$V_4 = \frac{\lambda_4}{d^n}$, λ_4 là một hằng số và n tuỳ thuộc từng trường hợp nằm giữa 10 và 16. Từ đó năng lượng tương tác giữa hai phân tử có khoảng cách d được viết:

$$V = -\frac{\lambda}{d^6} + \frac{\lambda_4}{d^n}.$$

Ta có thể biểu diễn đường cong V phụ thuộc vào d (hình 4–17). Ta thấy V đi qua một cực tiểu ở d_e cân bằng. Phép tính cực tiểu cho:

$V_{min} = -\frac{\lambda}{d_e^6}\left(1 - \frac{6}{n}\right)$. Ví dụ đối với Ar, người ta



Hình 4–17

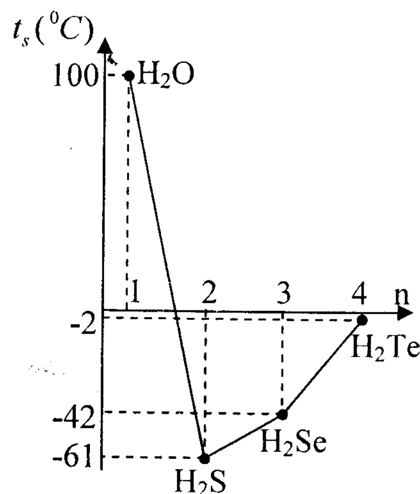
thấy V_{min}= –1,05 kJ/mol. Ta nhận thấy rằng giá trị này rất nhỏ so với năng lượng liên kết (khoảng vài trăm kJ/mol).

– Liên kết hydro:

Các dữ kiện thực nghiệm trong bảng dưới đây cho ta thấy sự bất thường trong biến đổi nhiệt độ sôi của các chất H_nX, trong đó X là các nguyên tố thuộc các nhóm 7A, 6A và 5A, theo chiều tăng dần khối lượng nguyên tử của X trong từng nhóm.

Ví dụ với nhóm 6A, theo quy luật chung của nhóm, đáng lẽ nhiệt độ sôi của nước là thấp nhất, nhưng thực tế lại cao hơn một cách bất thường (Hình 4–18). Các nhóm 7A và 5A cũng có hiện tượng tương tự.

Phân tử	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
t_s (^{0}C)	100	–61	–42	–2
Phân tử	HF	HCl	HBr	HI
t_s (^{0}C)	19,5	–85	–66	–35
Phân tử	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
t_s (^{0}C)	–33	–87,5	–55	–18

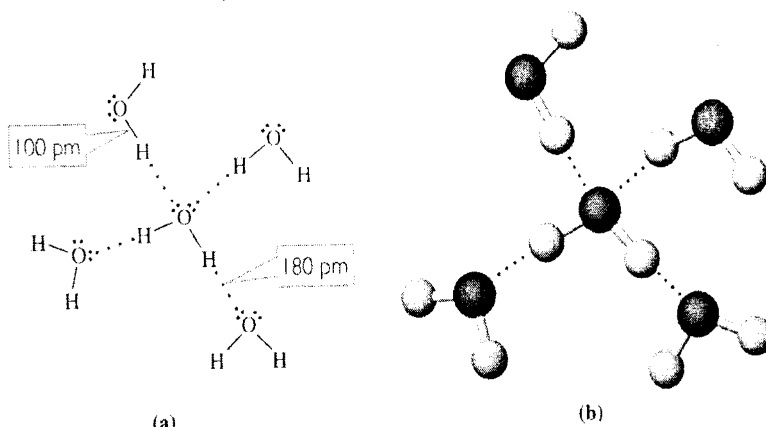


Hình 4–18

Điều đó được giải thích bởi sự hiện diện của liên kết hydro. *Liên kết hydro là liên kết giữa cặp điện tử chưa tham gia liên kết của một nguyên tử nguyên tố phi kim mạnh ($\delta -$ lớn) trong phân tử này với nguyên tử H có phần điện tích dương $\delta +$ lớn trong phân tử khác.* Trên hình 4–19, trình bày liên kết hydro giữa các phân tử nước, ở đây có sự tạo

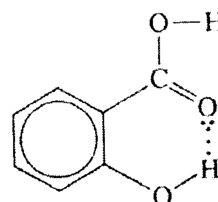
thành phức tứ diện đều gồm một phân tử nước ở trung tâm và bốn phân tử nước khác ở 4 đỉnh.

Liên kết hydro cũng có thể xảy ra giữa các nguyên tử trong cùng một phân tử, như trong phân tử axit salixilic (hình 4–20).



Hình 4–19

Ta thấy liên kết hydro là một liên kết tương đối yếu: độ dài liên kết hydro giữa các phân tử nước là 180 pm, so với 100 pm đối với liên kết cộng hoá trị O–H bên trong phân tử nước. Năng lượng liên kết hydro của nước khoảng 20–30 kJ/mol tức là khoảng 10 lần lớn hơn năng lượng liên kết Van der Waals.



Hình 4–20

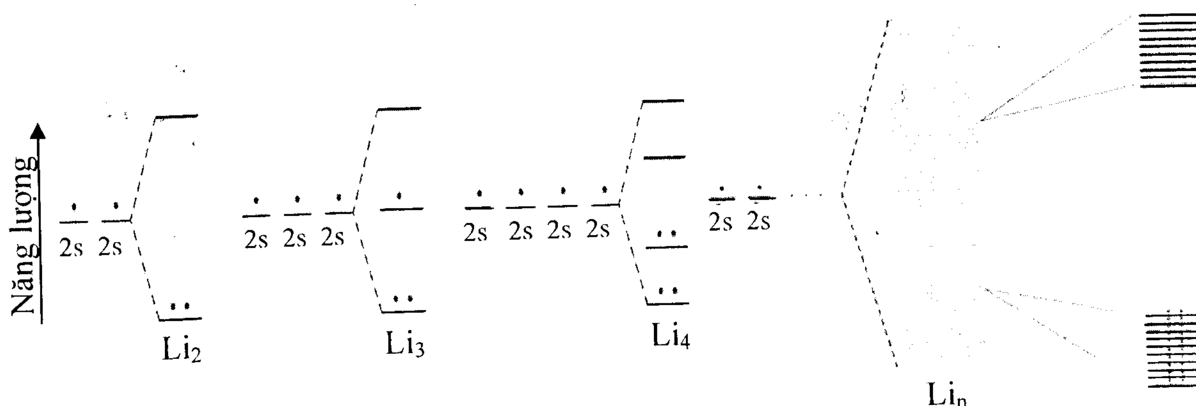
Tuy vậy liên kết hydro có ảnh hưởng rất rõ lên tính chất của các chất như nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, tính chất hoá học, độ hoà tan,...

1.1.3. Thuyết vùng năng lượng trong chất rắn

a) Sự tạo thành các vùng năng lượng

Theo thuyết MO, tổ hợp tuyến tính hai AO của hai nguyên tử khác nhau sẽ tạo ra hai MO: một MO liên kết và một MO phản liên kết. Mỗi MO chỉ chứa tối đa hai điện tử theo nguyên lý ngoại trừ Paoli. Mật độ điện tử sẽ tập trung trong không gian giữa hai nguyên tử và hút hai hạt nhân nguyên tử lại với nhau. Bằng cách đó tạo ra liên kết giữa hai nguyên tử. Liên kết như vậy có tính định xứ và định hướng.

Ta có thể khái quát hoá: tổ hợp tuyến tính của n AO của n nguyên tử trong phân tử có n nguyên tử sẽ sinh ra n MO không định xứ trên toàn phân tử. Ví dụ với kim loại Li, khi ta tăng dần số nguyên tử tham gia trong tinh thể thì số MO tăng dần như chỉ ra trên hình 4–21.

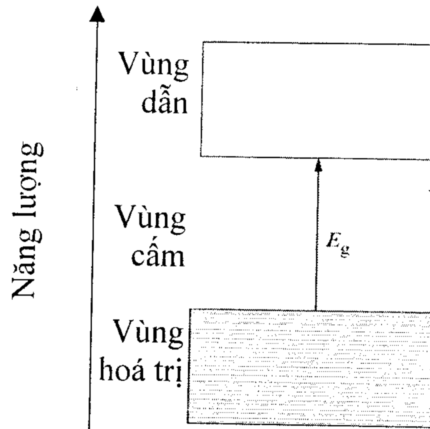


Hình 4–21

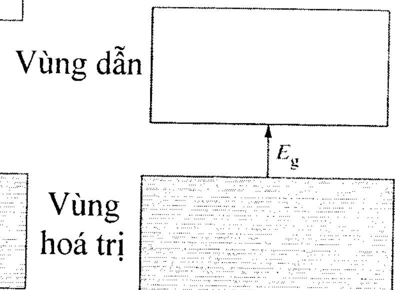
Ta thấy có sự hình thành hai vùng năng lượng:

– Vùng bão hoà: Các MO đã được điền đầy. Vùng năng lượng bão hoà không thể tham gia dẫn điện vì điện tử không thể chuyển động tự do. Vùng này được gọi là *vùng hoá trị*.

– Vùng không bão hoà: trong vùng này hoặc trống hoàn toàn hoặc chỉ mới điền một ít điện tử. Nếu có điện tử trong vùng này thì nó sẽ chuyển động tự do khi có tác dụng của điện trường, tức dẫn điện. Vậy một vùng năng lượng chỉ mới điền một phần điện tử được gọi là *vùng dẫn* điện tử.



Hình 4–22 a



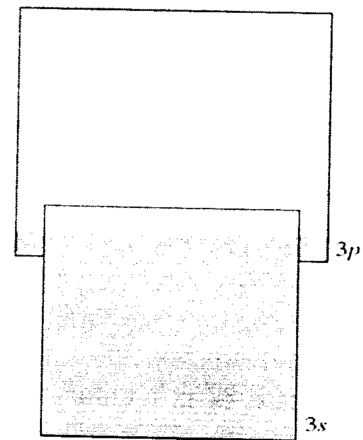
Hình 4–22 b

– Khoảng trống giữa hai vùng năng lượng đó được gọi là vùng cấm (hay vùng trống: band gap), ký hiệu là E_g.

Nếu E_g lớn (E_g > 3,2 eV ở 298 K) thì chất rắn là chất cách điện (hình 4–22 a).

Nếu chất rắn có vùng hoá trị bị điền đầy, mà giá trị của vùng cấm E_g ở 298 K từ 0,08 đến 3,2 eV thì nó là chất bán dẫn (hình 4–22 b).

Nếu chất rắn có vùng cấm E_g < 0,08 eV ở 298 K, nó là chất dẫn điện. Hầu hết kim loại có vùng hoá trị và vùng dẫn chồng lên nhau như Na (hình 4–22 c).



Hình 4–22 c

b) Độ dẫn điện của chất rắn

– Tính dẫn điện là thuộc tính của vùng dẫn đã được điền một phần điện tử. Độ dẫn điện phụ thuộc vào số điện tử có thể chuyển động tự do trong điện trường. Ví dụ Li có một điện tử tham gia dẫn điện trên một nguyên tử.

Theo định luật Om, ta có $\vec{J} = \gamma\vec{E}$, $\vec{J}$ là vectơ mật độ dòng, $\vec{E}$ là cường độ điện trường, γ là độ dẫn điện của chất rắn.

+ Đối với kim loại, các hạt mang điện là các điện tử điện tích –e với mật độ thể tích n. Ta có thể viết: $\vec{J} = -en\vec{v}$, $\vec{v} = -\mu_{-}\vec{E}$, μ_{-} là độ linh động của e. Ta suy ra: $\gamma = ne\mu_{-}$. Nếu nhiệt độ tăng các nguyên tử trong chất rắn dao động ngày càng mạnh quanh vị trí cân bằng ngăn cản sự chuyển động của e, tức giảm μ_{-} nên γ giảm.

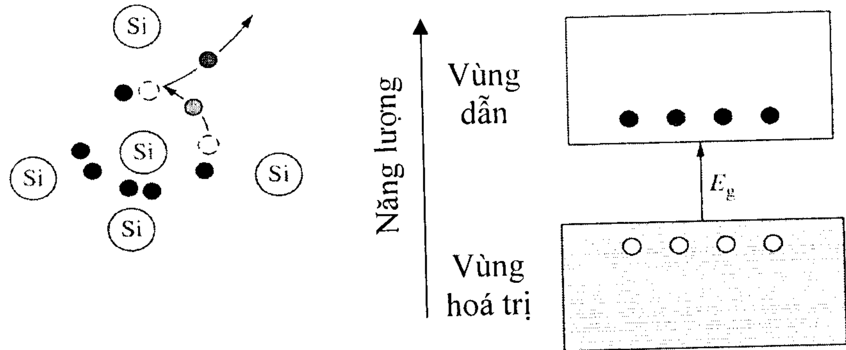
+ Đối với chất bán dẫn sạch, các chất mang điện gồm hai loại:

• Các điện tử từ vùng hoá trị nhảy lên vùng dẫn (n).

● Các lỗ hổng trong vùng hoá trị (p). Tất nhiên n = p.

Ta có: $\gamma = ne\mu_{-} + pe\mu_{+}$

μ_{-} và μ_{+} là độ linh động của hai loại chất mang điện tương ứng. Trong chất bán dẫn sạch n = p, do đó, độ dẫn điện nội sinh là: $\gamma_i = ne(\mu_{-} + \mu_{+})$. (Hình 4–23)



Hình 4–23: Sơ đồ năng lượng chất bán dẫn sạch

+ Đối với chất bán dẫn nhiễm tạp: Mức độ nhiễm tạp chỉ vào cỡ vài ppm (1 ppm là một nguyên tử tạp trong một triệu nguyên tử nền). Có hai loại nhiễm tạp: loại n và loại p (hình 4–24).

Với loại n: Ví dụ nhiễm tạp As. Nguyên tử As có 5 điện tử hoá trị, nó chỉ dành bốn e tham gia liên kết với Si còn lại một điện tử liên kết với nguyên tử As. Các tính toán chỉ ra rằng ở nhiệt độ thường các điện tử này có mức năng lượng nằm trong vùng cấm (mức cho, hình 4–24a), chúng chuyển lên vùng dẫn. Giả sử số nguyên tử As trong một đơn vị thể tích Si là $n_e = 10^6$. Trong vùng hoá trị, $p = p_i$, p_i là mật độ thể tích lỗ hổng nội sinh do sự chuyển điện tử từ vùng hoá trị sang vùng dẫn. Trong vùng dẫn, chất mang điện từ hai nguồn:

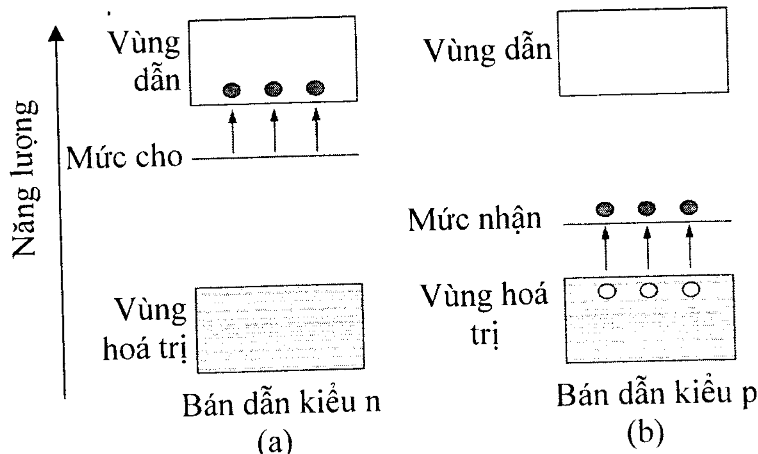
e từ vùng hoá trị chuyển sang (n_i) và từ các nguyên tử As (n_e), tức:

$n = n_e + n_i$ và $p = p_i$. Vì $n_e >> n_i$ nên $n \approx n_e >> p$. Vì thế người ta gọi nó là bán dẫn loại n: mật độ chất mang điện âm lớn hơn mật độ chất mang điện dương rất nhiều. Ta rút ra:

$\gamma = ne\mu_{-} + pe\mu_{+} \rightarrow$

$\gamma = ne\mu_{-}$ với $n \approx n_e$. Vậy:

Độ dẫn điện ngoại sinh là $\gamma_e = n_e e\mu_{-}$



Hình 4–24: Sơ đồ năng lượng chất bán dẫn nhiễm tạp

Với loại p: Ví dụ nhiễm tạp Ga. Nguyên tử Ga có 3 điện tử hoá trị để tạo liên kết với 3 nguyên tử Si. Liên kết của Ga với nguyên tử Si thứ tư được thực hiện bằng cách lôi kéo một điện tử từ vùng hoá trị của Si nên tạo ra một lỗ hổng. Các tính toán đã chỉ ra rằng tạp chất đã tạo ra các mức nhận điện tử nằm trong vùng cấm (hình 4–24b). Gọi p_e là số nguyên tử Ga trong một đơn vị thể tích, ta có các hạt mang điện như sau:

• Trong vùng hoá trị, $p = p_i + p_e$, p_i là mật độ thể tích của lỗ hổng liên quan đến độ dẫn nội sinh do sự xuất hiện điện tử trong vùng dẫn còn p_e là mật độ thể tích của nguyên tử

Ga đưa đến độ dẫn ngoại sinh. Mỗi nguyên tử Ga lấy một điện tử từ vùng hoá trị để tạo liên kết thứ tư và sinh ra lỗ hổng.

• Trong vùng dẫn, $n = n_i$, bởi chỉ có các điện tử đến từ vùng hoá trị và sinh ra độ dẫn nội sinh.

Kết quả là: $n = n_i$ và $p = p_i + p_e$.

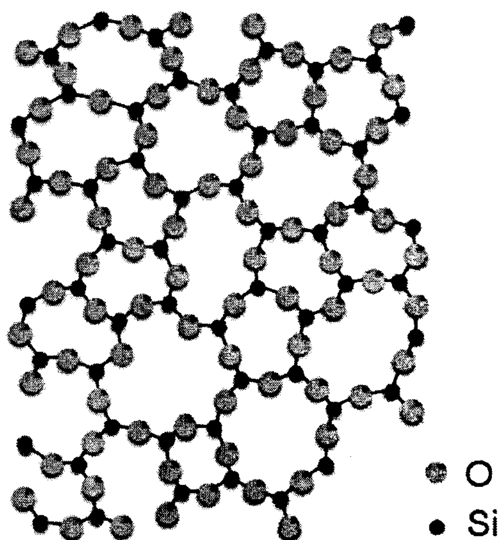
Vì $p_e >> p_i$ nên $p = p_e >> n$. Đó là nguyên nhân vì sao người ta gọi nó là bán dẫn loại p: số lỗ hổng (chất mang điện tích dương) lớn hơn số hạt mang điện âm rất nhiều. Từ đó, biểu thức độ dẫn là:

$\gamma = ne\mu_- + pe\mu_+ = pe\mu_+$ với $p \approx p_e$ và độ dẫn ngoại sinh: $\gamma = p_e e\mu_+$.

Mọi người đều biết tầm quan trọng của việc ứng dụng chất bán dẫn trong điện tử, tin học, pin mặt trời,...

1.2. Trạng thái rắn vô định hình

Các kết quả nghiên cứu rơngen cho thấy trạng thái vô định hình gần với trạng thái lỏng. Đó là trạng thái mà trong đó các nguyên tử, phân tử không được phân bố có quy luật ở một quy mô lớn. Người ta nói chất rắn ở trạng thái vô định hình là chất có *cấu trúc trật tự gần*, còn chất rắn tinh thể là chất có *cấu trúc trật tự xa*, tức sự sắp xếp có trật tự của các hạt ở quy mô lớn hơn hằng số mạng rất nhiều lần.



Hình 4–25

Khác với chất rắn tinh thể: có nhiệt độ nóng chảy xác định, có tính *dị hướng* (tức các tính chất vật lý và hoá học biểu hiện khác nhau theo các hướng khác nhau trong tinh thể), chất rắn vô định hình mềm dần khi đun nóng nên không có nhiệt độ nóng chảy rõ rệt. Chất vô định hình biểu hiện một cách *đẳng hướng* các tính chất vật lý và hoá học .

Thuỷ tinh silica (SiO_2) là một ví dụ điển hình của chất vô định hình (hình 4–25). Trong cấu trúc của nó người ta không thấy có sự phân bố trật tự ở kích thước lớn nhưng xung quanh nguyên tử Si vẫn giữ được cấu hình tứ diện bằng ba nguyên tử Oxy (trật tự gần).


Hình 4–26

Nguyên tắc chung để điều chế chất rắn vô định hình là làm nguội nhanh các chất đó ở thể lỏng. Gần đây, người ta đã điều chế được *thuỷ tinh kim loại*, một vật liệu vô định hình có rất nhiều tính chất đặc biệt quý giá, đến nỗi người ta cho rằng thuỷ tinh kim loại sẽ là vật liệu của tương lai. Hình 4–26 là cây vợt tennis trong tay Agassi với khung siêu bền và siêu đàn hồi được làm từ thuỷ tinh kim loại.

Thuỷ tinh kim loại được chế tạo bằng cách làm nguội nhanh

kim loại ở trạng thái nóng chảy với tốc độ 10^6 K/s để ngăn cản sự kết tinh của kim loại. Vật liệu này dễ dàng tạo hình như chất dẻo hữu cơ.

2. TRẠNG THÁI LỎNG

Trong chất lỏng, lực tương tác giữa các hạt đủ mạnh để giữ không cho các hạt chuyển động hỗn loạn như trong chất khí, nhưng không đủ để ngăn cản sự chuyển dịch tương đối giữa chúng với nhau.

2.1. Cấu trúc của chất lỏng

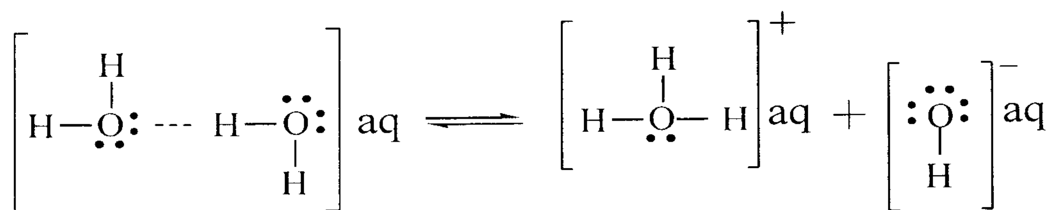
Tương tự với chất rắn, chất lỏng có cấu trúc nhất định. Ví dụ cấu trúc của nước lỏng gần giống của nước đá: các phân tử nước được liên kết trực tiếp với nhau bởi liên kết hydro và đa số phân tử nước vẫn duy trì cấu tạo tứ diện (xem lại hình 4–19). Tuy nhiên khác với nước đá, nước lỏng chỉ biểu hiện một trật tự gần. Do sự bẻ gập và sự kéo căng các liên kết hydro, sự phân bố các phức tứ diện không có trật tự. Ngoài ra, do sự chuyển dịch của các phân tử, một phần liên kết hydro bị bẻ gẫy, nên thành phần các phức luôn luôn thay đổi. Chính sự chuyển dịch không ngừng của các phân tử chất lỏng quyết định tính khuếch tán và tính chảy của nó.

Về mặt cấu trúc thì chất lỏng chiếm vị trí trung gian giữa chất rắn (có sự sắp xếp theo một trật tự nghiêm ngặt trên toàn tinh thể) và chất khí (không có cấu trúc và có sự chuyển động hỗn loạn của các hạt). Do đó, chất lỏng được đặc trưng bởi tính chất: *có thể tích nhất định nhưng không có hình dạng nhất định*. Tính chất thứ nhất làm nó giống chất rắn còn tính chất thứ hai làm nó giống chất khí. Khi hạ nhiệt độ chất lỏng đến gần điểm đóng rắn, độ trật tự tăng rõ rệt, ngược lại, khi tăng nhiệt độ đến gần điểm sôi, độ hỗn loạn của các hạt lại tăng lên.

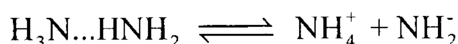
Cấu trúc và tính chất vật lý của chất lỏng phụ thuộc vào đặc tính hoá học của các hạt tạo thành cũng như đặc điểm và cường độ tương tác giữa chúng. Với nước, như chúng ta đã biết liên kết hydro đóng vai trò rất lớn trong việc tập hợp các phân tử thành phức tứ diện. Còn đối với chất lỏng không cực thì tương tác và sự phân bố phân tử do lực khuếch tán quyết định. Vì các lực này không bão hoà và vô hướng nên chất lỏng của các phân tử không cực được đặc trưng bởi số phối trí cao trong tạo phức. Với chất lỏng kim loại cũng như vậy, vì liên kết kim loại cũng không bão hoà và vô hướng nên số phối trí của chúng cũng cao. Nói một cách khác, có quy luật chung trong việc tạo thành phức của chất lỏng cũng như của chất rắn. Khác nhau chỉ là ở chỗ trong chất lỏng không có các hạt được phân bố theo một trật tự xa.

2.2. Sự ion hoá của các phân tử chất lỏng

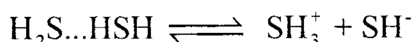
Do cấu trúc chất lỏng như đã xét và khả năng dịch chuyển các phân tử lỏng, chất lỏng có khả năng ion hoá. Ta hãy xét phân tử nước trong phức tứ diện (hình 4–18). Các phân tử này nằm trong trường của các phân tử xung quanh và liên kết giữa chúng là liên kết hydro. Chuyển động nhiệt của các phân tử bên trong phức cũng như chuyển động của các phức đối với nhau có thể làm yếu một trong các liên kết cộng hoá trị bên trong phân tử nước và bẻ gãy nó. Sự đứt gãy kéo theo việc chuyển proton sang phức bên cạnh và chuyển một liên kết hydro thành liên kết cộng hoá trị theo cơ chế cho–nhận:



Kết quả là xuất hiện hai phức mới: H_3O^+ và OH^-. Khi hai ion phức đó va chạm nhau lại tái sinh các phân tử nước, có nghĩa là quá trình ion hoá nước là một quá trình thuận nghịch. Các quá trình ion hoá và quá trình phân tử hoá xảy ra không ngừng. Do tính bền của liên kết O–H, mức độ ion hoá nước rất nhỏ. Như vậy trong nước, bên cạnh phức phân tử, tồn tại cả phức ion–phân tử được tạo thành bởi liên kết cộng hoá trị bền. Bức tranh ion hoá tương tự cũng xảy ra trong các chất lỏng khác mà giữa các phân tử của chúng có liên kết hydro. Ví dụ:



$$H_3N...HNH_2 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$



$$H_2S...HSH \rightleftharpoons SH_3^+ + SH^-$$

Mức độ ion hoá của các chất trong trạng thái lỏng phụ thuộc vào tính bền của phân tử cũng như đặc trưng và cường độ của tương tác giữa các phân tử chất lỏng. Ví dụ các chất có liên kết bền như Cl_2, O_2, CF_4,... mức độ ion hoá nhỏ nhất.

Đối với các chất liên kết ion thì trong mạng lưới đã là các ion, nên khi nóng chảy mạng lưới ion bị phá vỡ, các ion sẽ chuyển dịch tương đối với nhau, tức sự ion hoá là hoàn toàn.

3. TRẠNG THÁI KHÍ

Đặc trưng của trạng thái khí là các phân tử khí có thể chuyển động hỗn loạn trong toàn bộ thể tích chứa nó. Lực tương tác giữa các phân tử chỉ xuất hiện khi các phân tử tiến đến một khoảng cách đủ gần. Vì lực tương tác giữa các phân tử quá yếu nên các phân tử khí có khuynh hướng dãn nở vô giới hạn và gây ra áp suất lên thành bình chứa ngăn cản khuynh hướng đó. Thuyết động học phân tử đã xác định được động năng trung bình của các phân tử khí là $\varepsilon_0 = \frac{3}{2}kT$ và đã xây dựng được đường cong phân bố động năng các phân tử ở mỗi nhiệt độ xác định (sẽ chỉ ra rõ hơn trong phần động hoá học).

Trạng thái của một chất khí được đặc trưng bởi nhiệt độ, áp suất và thể tích của nó. Một chất khí được xem là ở *điều kiện tiêu chuẩn* nếu nó tồn tại ở nhiệt độ 0^0C (273,15 K) áp suất 1 atm (760 mmHg).

Vì tương tác giữa các phân tử rất yếu, nên khi áp suất bé và ở nhiệt độ cao, các chất khí khác nhau xử sự gần giống nhau và có thể xem chúng là khí lý tưởng. Khi đó ta có thể áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng:

PV = RT, P: áp suất, V: thể tích mol, R: hằng số khí, T: nhiệt độ K

Nhưng ngay ở nhiệt độ và áp suất thường, các chất khí đã biểu hiện các tính chất khác biệt. Sự khác nhau đó liên quan đến bản chất của các phân tử tạo thành khí đó. Sự khác

nhau đặc biệt lớn khi chất khí ở nhiệt độ thấp và áp suất cao, tức ở điều kiện mà ta thường sử dụng chúng trong công nghệ. Việc tăng áp suất và giảm nhiệt độ làm cho các phân tử khí lại gần nhau và tương tác giữa các phân tử tăng lên. Khi đó ta không thể áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng nữa. Phương trình trạng thái khí thực được Van der Waals đề nghị như sau:

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

P: áp suất, V: thể tích mol, T: nhiệt độ, R: hằng số khí, a và b là các hằng số đặc trưng cho chất khí nghiên cứu.

4. CÁC TRẠNG THÁI ĐẶC BIỆT

4.1. Trạng thái Plasma

Trạng thái của các chất thay đổi cơ bản khi nhiệt độ tăng lên từ hàng nghìn đến hàng triệu độ. Khi đó các chất chuyển sang trạng thái khí ion được gọi là ***plasma***. Trong trường hợp chung, plasma là hỗn hợp chuyển động không ngừng của các nguyên tử, điện tử và ion tích điện dương, thậm chí là hạt nhân. Plasma từ 10 – 100 nghìn độ được gọi là plasma lạnh, trên một triệu độ là plasma nóng. Trong plasma nóng không còn nguyên tử trung hoà nữa mà chỉ gồm điện tử, ion dương và hạt nhân nguyên tử. Plasma xét chung thì trung hoà điện, nhưng có độ dẫn điện ion và điện tử.

Trong điều kiện của trái đất, plasma có trong các tia chớp và trong hiện tượng cực quang. Nhân tạo thì plasma hình thành trong lửa hồ quang, trong đèn neon và argon,...

Trong vũ trụ, đại bộ phận vật chất ở dạng plasma: mặt trời, các ngôi sao, tinh vân,... Những ngôi sao ở dạng rắn như quả đất là cực kỳ hiếm. Vật lý và hoá học plasma là một lĩnh vực khoa học đang phát triển mạnh không chỉ vì nó là vật chất thường xuyên và phổ biến trong vũ trụ mà còn vì rất nhiều triển vọng ứng dụng trong khoa học công nghệ và đời sống, đặc biệt triển vọng trong việc ứng dụng nguồn năng lượng khổng lồ: năng lượng nhiệt hạt nhân, cũng như trong công nghệ hoá học.

4.2. Các trạng thái khác

Khi tăng áp suất lên rất cao, vật chất cũng thay đổi trạng thái một cách khác thường. Ví dụ khi tăng áp suất đến hàng trăm nghìn atm khoảng cách giữa các nguyên tử trong tinh thể bị giảm xuống, liên kết hoá học bị phá huỷ. Lúc đó tạo điều kiện xuất hiện một liên kết mới tương ứng với cấu trúc nén chặt của tinh thể. Ví dụ khi tăng áp suất graphit chuyển thành kim cương, nitrua bo chuyển thành borazon, thạch anh chuyển sang dạng thù hình mới stishovit có khối lượng riêng cao gấp rưỡi thạch anh thiên nhiên. Hiện nay khả năng biến đổi đa hình như vậy đã được ứng dụng trong công nghệ để điều chế các vật liệu siêu cứng.

Dưới áp suất cao hoặc siêu cao, vật rắn thay đổi tính chất vật lý. Ví dụ ở áp suất thường, nhiều chất là cách điện, nhưng ở áp suất cao trở thành bán dẫn, còn các chất bán dẫn thành kim loại.

Theo A. F. Kapustinski các nguyên tử có cấu trúc vỏ điện tử thông thường ở trên vỏ quả đất cho đến độ sâu khoảng 60–120 km, tương ứng với áp suất $2.10^4 - 6.10^4$ atm. Nhưng đến độ sâu 3000 km, tương ứng với áp suất hàng triệu atm các nguyên tử đã có cấu trúc khác, tức phải điền đến thể tích giới hạn. Ví dụ vỏ điện tử của Ce (Z = 58) sẽ là: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ \mathbf{4f^{12}}$, bình thường là: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ \mathbf{4f^1\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^1\ 6s^2}$ (phân mức chữ đậm chỉ sự khác nhau). Bảng hệ thống tuần hoàn chỉ còn là 5 chu kỳ theo thứ tự 2 8 18 32 50 nguyên tố. Cấu trúc điện tử bất thường sẽ đưa đến tính chất vật lý và hoá học bất thường. Kapustinski nói đó là sự *suy biến hoá học*. Theo tính toán của Landao có thể một số lớp điện tử còn bị nén vào hạt nhân, tương tác với proton biến thành nơtron. Kết quả là nếu tăng áp suất đến một giới hạn nào đó, vật chất chuyển sang *trạng thái nơtron*. Có cơ sở để cho rằng vật chất chuyển sang trạng thái nơtron là một giai đoạn đi liền trước các vụ nổ của các ngôi sao khổng lồ, được gọi là sao nơtron. Khi vật chất bị nén tiếp bên cạnh sự xuất hiện nơtron còn xuất hiện hạt nặng hơn, *hyperon* tức là vật chất chuyển sang *trạng thái hyperon*.

Các thí dụ kể ra ở trên chưa phải là đã nói hết các trạng thái của vật chất vì trạng thái tồn tại của vật chất là vô cùng tận mà loài người chỉ biết rất ít. Các tài liệu hiện đại về các phản hạt đã chứng minh rằng có dạng đặc biệt của vật chất được gọi là *phản vật chất (antimatter)*. Phản vật chất phải được tạo thành từ phản nguyên tử. Phản nguyên tử được tạo thành từ các phản hạt. Ví dụ phản nguyên tử antihydro được tạo thành từ antiproton tích điện âm và antielectron (positron) tích điện dương.

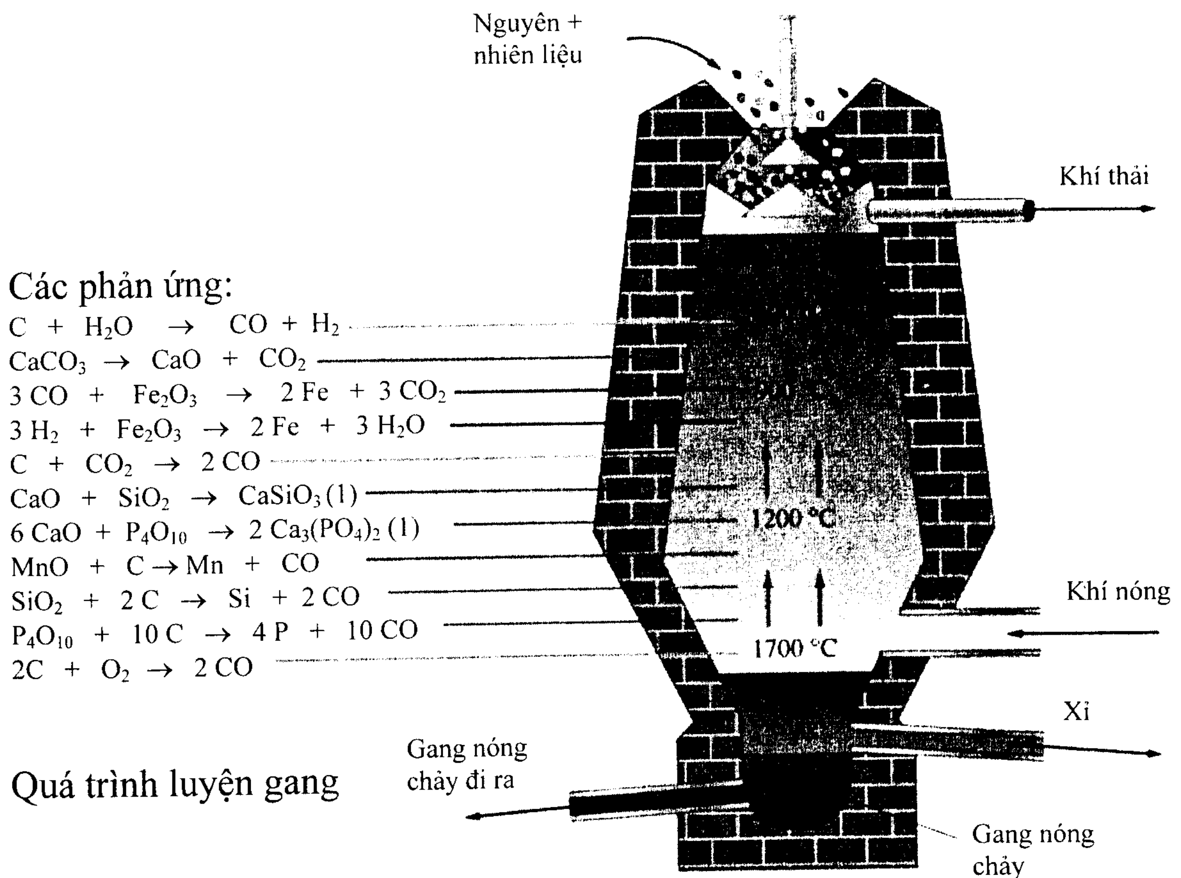
Có cơ sở để cho rằng phản vật chất tồn tại trong vũ trụ, tạo thành cả một phản thế giới. Phản vật chất trong phản thế giới cũng bền như vật chất trong thế giới của chúng ta và cũng tồn tại ở các trạng thái khác nhau. Năm 1997 các nhà khoa học ở trạm quan sát Compton Gamma Ray Observatory (GRO) thuộc NASA (the National Aeronautics and Space Administration) đã phát hiện trong dải Ngân Hà của chúng ta các tinh vân rất rộng chứa các phản hạt. Các nhà thiên văn đã giải thích rằng các tinh vân đó được tạo ra do sự va chạm của các ngôi sao nơtron hoặc các hố đen đưa đến phân huỷ thành vật chất và phản vật chất. Vật chất và phản vật chất tiếp xúc với nhau sẽ có tương tác *huỷ diệt* (*annihilation*). Vì thế trong điều kiện của chúng ta không thể tồn tại phản vật chất, tuy nhiên các nhà vật lý đã điều chế được các phản hạt, phản hạt nhân và phản nguyên tử. Năm 1970 nhờ các máy gia tốc hạt, người ta đã điều chế được phản hạt nhân antiheli, 1973 – antitriti. Năm 2004 CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) tuyên bố đã điều chế được phản nguyên tử antihydro lạnh.

Phản ứng huỷ diệt giữa vật chất và phản vật chất toả ra một năng lượng khổng lồ gấp khoảng 1000 lần phản ứng tổng hợp hạt nhân nóng và gấp khoảng một tỷ lần nhiên liệu tên lửa loại tốt nhất. Vì thế hỗn hợp vật chất và phản vật chất là năng lượng lý tưởng cho loài người trong tương lai.

Việc nghiên cứu hành vi của vật chất dưới áp suất cao và siêu cao ngoài ý nghĩa thực tiễn còn có ý nghĩa lý thuyết trong sự phát triển vật lý chất rắn, vật lý địa cầu vật lý vũ trụ. Việc nghiên cứu các chất của quả đất dưới áp suất cao và nhiệt độ cao cho ta khả năng mô hình hoá các quá trình xảy ra trong lòng quả đất và các ngôi sao,...

PHẦN II

CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC



Quá trình luyện gang

CHƯƠNG 5

NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC NHIỆT HOÁ HỌC

Nhiệt hoá học là một lĩnh vực của hoá học *nghiên cứu các hiện tượng nhiệt kèm theo phản ứng hoá học*. Cơ sở của nhiệt hoá học là *nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học*. Dựa trên nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học, người ta có thể tính toán hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học, trong đó có những phản ứng rất khó hoặc không thể đo được trực tiếp hiệu ứng nhiệt. Bằng những kiến thức thu được trong chương này chúng ta có thể trả lời những câu hỏi thực tiễn như tại sao khí thiên nhiên là một nhiên liệu tốt hơn than đá, tại sao chất béo có giá trị năng lượng sinh học cao hơn hydratcacbon hoặc protein.

Hiện tượng nhiệt đã được loài người biết đến từ thời tiền sử, khi người vượn biết dùng lửa để trở thành người (homosapiens), nhưng việc nghiên cứu hiện tượng nhiệt như một khoa học chỉ bắt đầu từ các thí nghiệm đo nhiệt độ của nhà vật lý người Đức Gabriel Fahrenheit (1686–1736) cùng với việc đưa ra một thang đo nhiệt độ mang tên ông (độ F). Theo thang đo nhiệt độ đó, nước nóng chảy ở 32 độ F và sôi ở 312 độ F. Về sau, Anders Celsius (1701–1744), nhà bác học Thụy Sĩ đưa ra thang đo nhiệt độ khác mang tên ông, thang độ C, được sử dụng rộng rãi trong khoa học cũng như đời sống. Cuối cùng William Thomson (1824–1907), hay còn gọi là Lord Kelvin, đã đưa ra định nghĩa nhiệt độ một cách chính xác cùng với thang đo nhiệt độ K sử dụng trong nhiệt động học.



James Prescott Joule



Julius Robert von Mayer

Những khái niệm cơ bản của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học là *công* và *nhiệt* đã được nghiên cứu kỹ lưỡng bằng thực nghiệm bởi nhà vật lý người Anh James Prescott Joule (1818–1889) và về lý thuyết bởi nhà vật lý người Đức Robert von Mayer (1814–1878). Vì vậy có thể xem đó là hai nhà bác học đặt cơ sở cho nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học.

1. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

1.1. Hệ nhiệt động học: *Hệ nhiệt động học là tập hợp các vật thể được giới hạn trong không gian* bởi một bề mặt có thực (ví dụ nhiệt lượng kế: bề mặt đó là vỏ bình cách nhiệt) hoặc tưởng tượng (ví dụ hệ động cơ đốt trong, bề mặt này được tưởng tượng bao quanh cả động cơ và các bộ phận truyền động).

Toàn bộ phần không gian còn lại bên ngoài hệ được gọi là *môi trường ngoài*.

Giữa hệ và môi trường có thể có sự trao đổi vật chất hoặc năng lượng. Nếu *hệ nhận vật chất hoặc năng lượng* thì *các đại lượng đó có dấu cộng*, nếu *hệ mất vật chất hoặc năng lượng* thì *các đại lượng đó có dấu trừ*.

Người ta phân biệt các loại hệ: (Minh hoạ trên hình 5–1)

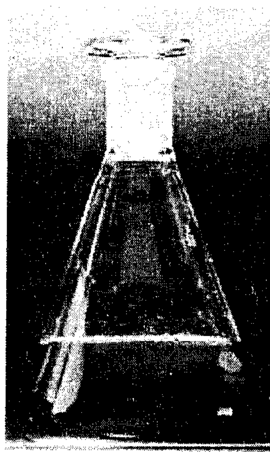
– *Hệ mở (hoặc hệ hở)*: giữa hệ và môi trường có sự trao đổi cả vật chất cả năng lượng.

– *Hệ kín*: giữa hệ và môi trường chỉ có sự trao đổi năng lượng, không có sự trao đổi vật chất.

– *Hệ cô lập*: giữa hệ và môi trường không có sự trao đổi cả vật chất cả năng lượng.



Hệ mở



Hệ kín



Hệ cô lập

Hình 5–1

1.2. Các đại lượng trạng thái

a) Các *đại lượng trạng thái* là những *đại lượng vĩ mô* đo được trên hệ như thể tích, nhiệt độ, áp suất, thành phần… Các đại lượng này dùng để xác định trạng thái của hệ. Trong các đại lượng trạng thái, có những đại lượng có thể được dùng để tính các đại lượng khác, được gọi là *biến số trạng thái* của hệ.

b) Có hai loại đại lượng trạng thái

– *Đại lượng trạng thái dung độ*: là những đại lượng phụ thuộc vào lượng vật chất của hệ. Nó là những đại lượng đặc trưng cho một tập hợp các điểm của hệ hoặc toàn bộ hệ, như thể tích, số mol… Các đại lượng này *có tính cộng tính*.

– *Đại lượng trạng thái cường độ*: là những đại lượng không phụ thuộc vào lượng vật chất. Nó là những đại lượng đặc trưng cho từng điểm của hệ như áp suất, nhiệt độ, nồng độ,... Các đại lượng này *không có tính cộng tính*.

1.3. Khái niệm về pha: *Pha là phần không gian của hệ mà trong đó các đại lượng cường độ biến thiên một cách liên tục.* Giả sử i là tất cả các đại lượng cường độ phụ thuộc vào toạ độ điểm M(x,y,z), tức i(M). Hệ là một pha nếu i(M) liên tục khi M mô tả toàn bộ hệ. Nếu i(M) biểu hiện một gián đoạn, hệ là nhiều pha.

Nếu các đại lượng cường độ i(M) có cùng một giá trị tại mọi điểm M của hệ, hệ có một *pha đồng nhất*.

1.4. Các đại lượng mol: Giả sử X là một đại lượng dung độ xác định hệ một pha và dV là một yếu tố thể tích bao bọc điểm M chứa số mol chất là dn. Ta có mối liên hệ: dX tỷ lệ với dn, tức $dX = X_m dn$.

$$X_m = \frac{dX}{dn}$$

X_m là một *đại lượng cường độ được gọi là đại lượng mol.* Ta suy ra:

$$X = \int X_m dn$$

Tích phân được lấy trên toàn bộ hệ một pha. Trong trường hợp hệ đồng nhất với tổng số mol là n, X_m là hằng số tại mọi điểm của hệ, nên

$$X = \int X_m dn = X_m \int dn = nX_m$$

1.5. Mô tả hệ

Có hai cách mô tả hệ:

1.5.1. Mô tả vi mô: Giả sử hệ gồm một lít nước (1000g), chứa số phân tử là: $N = \frac{1000}{18}.6,022.10^{23} = 3,35.10^{25}$ phân tử. Để mô tả mỗi phân tử cần biết vị trí và tốc độ của nó (tức 6 toạ độ). Vậy cần 6N toạ độ để mô tả hệ 1 lít nước. Cách mô tả này là đối tượng của cơ học thống kê, không nằm trong khuôn khổ của giáo trình này.

1.5.2. Mô tả vĩ mô: Mô tả vĩ mô là cách mô tả hệ bằng các đại lượng trạng thái khác nhau. Thường hệ được mô tả bởi các đại lượng trạng thái sau:

a) Đại lượng trạng thái cường độ: gồm các đại lượng vật lý (nhiệt độ, áp suất,…) và các đại lượng thành phần (độ mol phần, nồng độ mol/thể tích hoặc nồng độ mol/khối lượng).

b) Đại lượng trạng thái dung độ: Cho ta biết lượng vật chất có trong hệ như thể tích, số mol mỗi cấu tử tạo thành hệ…

1.5.3. Hàm trạng thái của hệ: Trong các đại lượng đặc trưng cho trạng thái của hệ (ví dụ nội năng U) có những đại lượng có thể tính được từ các biến số trạng thái độc lập (x, y) thì các đại lượng đó được gọi là hàm trạng thái nếu:

– Về mặt vật lý, khi hệ biến đổi, hàm trạng thái U(x, y) của hệ biến thiên một đại lượng $\Delta U = U_2 - U_1$, mà đại lượng biến thiên đó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối chứ không phụ thuộc vào cách biến đổi.

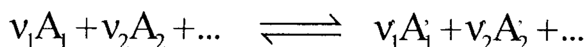
– Về mặt toán học, hàm U có tính chất: đạo hàm bậc hai không phụ thuộc thứ tự lấy biến số.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x}$$

tức dU là một vi phân toàn phần.

1.5.4. Nội năng của hệ: là tổng tất cả các dạng năng lượng chứa trong hệ như: động năng của phân tử, năng lượng tương tác giữa các phân tử, năng lượng liên kết giữa các nguyên tử, năng lượng dao động của nguyên tử trong phân tử, năng lượng toàn phần của các điện tử, hạt nhân,... Nội năng là một *hàm trạng thái* của hệ, được ký hiệu là U. Do tính phức tạp của nó, người ta không thể xác định được giá trị tuyệt đối của nội năng U của một hệ, nhưng có thể xác định được dễ dàng biến thiên nội năng của một hệ $\Delta U = U_2 - U_1$.

1.5.5. Độ tiến triển của phản ứng: Để nghiên cứu một hệ hoá lý người ta cần biết sự biến đổi thành phần của hệ do phản ứng hoặc chuyển pha, ví dụ phản ứng hoá học:



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

Biến thiên dn_i của chất A_i tỉ lệ với hệ số tỉ lượng tương ứng nên:

$$\frac{-dn_1}{\nu_1} = \frac{-dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} = \ldots = d\xi$$

ξ được gọi là *độ tiến triển của phản ứng.*

Các phép tính và biểu diễn công thức sẽ dễ dàng khi đưa vào các ***hệ số tỉ lượng đại số***:

ν_i lấy dấu cộng đối với các chất tạo thành sau phản ứng

ν_i lấy dấu trừ đối với các chất tham gia phản ứng.

Khi đó ta có thể viết: $d\xi = \dfrac{dn_i}{\nu_i}$ hoặc $dn_i = \nu_i d\xi$.

2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.1. Phát biểu nguyên lý: *Giả sử có một hệ kín chỉ trao đổi công W và nhiệt Q với môi trường ngoài, nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học phát biểu định đề cho rằng, tồn tại một hàm trạng thái dung độ, được gọi là nội năng U mà biến thiên của nó bằng tổng công và nhiệt trao đổi giữa hệ với môi trường, tức* $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$

Thực chất nguyên lý thứ nhất chính là nguyên lý bảo toàn năng lượng.

2.2. Biểu thức vi phân của nội năng: Khi một hệ kín biến đổi vô cùng bé, hàm nội năng U của hệ biến đổi một lượng dU, thì theo nguyên lý 1:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

δW và δQ là công và nhiệt mà hệ trao đổi với môi trường trong quá trình biến đổi vô cùng bé đó. Sự khác nhau của dU và δW (hoặc δQ) là ở chỗ dU là hàm trạng thái còn δW (hoặc δQ) chỉ là đại lượng vô cùng bé, không phải là hàm trạng thái, tương ứng với các tính chất toán học khác nhau như đã trình bày ở trên.

– Biểu thức của δW: Khi hệ thực hiện một biến đổi vô cùng nhỏ, thể tích của nó có thể biến đổi một lượng dV, tức hệ thực hiện một công dãn nở $-pdV$. Ngoài ra hệ có thể thực hiện một công hữu ích $\delta\mho$. Vì thế ta có:

$$\delta W = -pdV + \delta\mho$$

– Biểu thức của δQ: Hệ trao đổi với môi trường một lượng nhiệt δQ làm nhiệt độ của nó thay đổi một đại lượng là dT. Giả sử hệ chứa k chất với số mol mỗi chất là n_i và nhiệt dung mol tương ứng là c_i (nhiệt dung mol của một chất là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của một mol chất đó lên một độ, nói chung c_i là hàm của nhiệt độ), và giả sử trong quá trình biến đổi của hệ không có sự chuyển pha, thì

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{k} c_i n_i dT$$

Nếu có sự chuyển pha của l chất ($l \le k$) thì phải cộng thêm các nhiệt chuyển pha

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{k} c_i n_i dT + \sum_{i=1}^{l} n_i L_i$$

L_i là *ẩn nhiệt mol chuyển pha*, tức nhiệt lượng cần thiết để một mol chất i chuyển pha.

2.3. Hàm entanpi: Giả sử có một hệ *biến đổi đẳng áp* từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 và hệ không sinh công hữu ích. Khi đó:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -\int_1^2 pdV + Q_p \quad \rightarrow \quad Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

Ta thấy xuất hiện một hàm trạng thái mới, được gọi là *hàm entanpi*, ký hiệu là H, với:

$$H = U + PV$$

Nếu hệ *biến đổi đẳng tích* dV = 0 nên $\Delta U = U_2 - U_1 = -\int_1^2 pdV + Q_v = Q_v$

Như vậy:

Trong quá trình một biến đổi đẳng áp, nhiệt mà hệ trao đổi với môi trường đúng bằng biến thiên entanpi của hệ: $Q_p = H_2 - H_1$.

Trong quá trình một biến đổi đẳng tích, nhiệt mà hệ trao đổi với môi trường đúng bằng biến thiên nội năng của hệ: $Q_v = U_2 - U_1$.

2.4. Trạng thái chuẩn của một chất nguyên chất

– Với khí lý tưởng: *chất khí ở trạng thái chuẩn khi áp suất của nó $P^0 = 1$ atm.* Nếu một chất khí ở áp suất P người ta định nghĩa hoạt độ của nó:

$$a = \frac{P}{P^0}$$

– Với khí thực: Hoạt độ khí thực được định nghĩa:

$$a = \gamma \frac{P}{P^0}$$

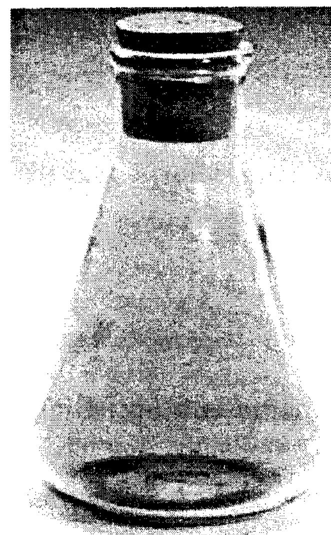
γ là một thông số nói lên sự khác biệt giữa khí lý tưởng và khí thực. Vì mọi khí thực sẽ tiến tới khí lý tưởng khi P → 0 nên γ phải thoả mãn điều kiện:

$$\lim_{P \to 0} \gamma = 1$$

– Với pha ngưng tụ: Trạng thái chuẩn của pha ngưng tụ vẫn được định nghĩa bởi dữ kiện áp suất bằng áp suất chuẩn. Ví dụ trạng thái chuẩn của nước lỏng là trạng thái của nước dưới áp suất 1atm. Trong trường hợp chất ngưng tụ, thực tế hoạt độ của nó không phụ thuộc vào áp suất (trừ trường hợp áp suất chênh lệch quá lớn so với áp suất chuẩn) và bằng 1.

– Trạng thái chuẩn quy chiếu của một chất nguyên chất: Vì một chất nguyên chất có thể tồn tại ở những dạng thù hình khác nhau, ví dụ cacbon có các dạng: kim cương, graphit (than chì),... Vì thế người ta phải qui định một trạng thái chuẩn đặc biệt gọi là *trạng thái chuẩn quy chiếu của chất nguyên chất:* Đó là *trạng thái của pha bền nhất về nhiệt động học, ở nhiệt độ nghiên cứu và dưới áp suất chuẩn* $P^0 = 1$ *atm.*

Có những chất ở một điều kiện nhất định tồn tại hai pha cân bằng với nhau, như với Br_2, ở 298 K và áp suất 1 atm tồn tại cả hai pha lỏng và hơi (hình 5–2), nhưng pha lỏng bền hơn nên ta chọn pha đó là trạng thái chuẩn quy chiếu.



Hình 5–2: Bình chứa Brôm

2.5. Đại lượng mol chuẩn

Đại lượng mol chuẩn của một chất nguyên chất là giá trị đại lượng mol của chất đó ở trạng thái chuẩn, tức dưới áp suất 1 atm, ký hiệu là X^0. Tất cả các đại lượng mol chuẩn đều là đại lượng cường độ và vì áp suất đã được ấn định nên nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ví dụ về các đại lượng mol chuẩn: Nội năng mol chuẩn U_m^0 và entalpi mol chuẩn H_m^0 với $H_m^0 = U_m^0 + P^0 V_m^0$ vì $P^0 V_m^0 = RT$ nên:

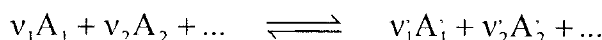
$$H_m^0 = U_m^0 + RT$$

Trong trường hợp trạng thái ngưng tụ V_m^0 quá bé nên có thể xem $H_m^0 = U_m^0$

3. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC CHO CÁC HỆ HOÁ HỌC – NHIỆT HÓA HỌC

3.1. Biến đổi của một hệ hoá học

Cho một hệ kín trong đó có xảy ra phản ứng hoá học:



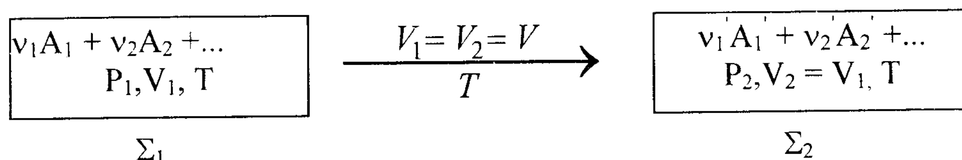
$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... \rightleftharpoons \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + ...$$

Ta có thể xem các nguyên tử trong phân tử các chất tham gia phản ứng được sắp xếp lại để tạo ra các phân tử của các chất tạo thành sau phản ứng.

Giả thiết phản ứng là hoàn toàn và lượng các chất tham gia phản ứng được lấy theo tỷ lệ hợp thức nên các sản phẩm tạo thành sau phản ứng cũng theo tỷ lệ hợp thức, hơn nữa nhiệt độ T của hệ trước và sau phản ứng là như nhau. Ta xét hai trường hợp biến đổi của hệ.

3.1.1. Biến đổi đẳng tích (thể tích không đổi)

Giả sử phản ứng thực hiện trong bình thể tích không đổi. Ta có thể biểu diễn biến đổi của hệ bằng sơ đồ:



Σ_1 Σ_2

Trong quá trình biến đổi của hệ từ trạng thái đầu Σ_1 sang trạng thái cuối Σ_2 công dãn nở bằng không vì V không đổi $(W = -\int_1^2 pdV = 0)$.

Áp dụng nguyên lý 1 ta có thể viết:

$Q_v = U_2 - U_1$ chỉ phụ thuộc các trạng thái Σ_1 và Σ_2

Trong đó U_1 và U_2 là nội năng của hệ ở trạng thái Σ_1 và Σ_2.

Q_v là nhiệt trao đổi giữa hệ và môi trường, được gọi là *nhiệt phản ứng ở thể tích không đổi.*

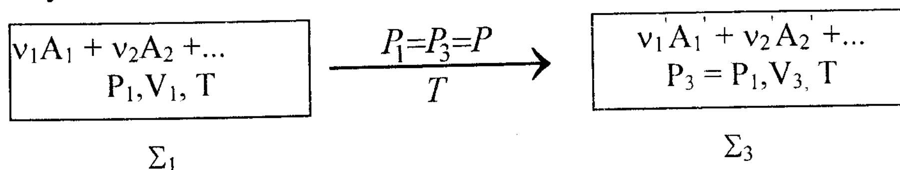
Nếu $Q_v > 0$ phản ứng được gọi là thu nhiệt

Nếu $Q_v < 0$ phản ứng được gọi là phát nhiệt

Nếu $Q_v = 0$ phản ứng được gọi là vô nhiệt (trường hợp rất hiếm).

3.1.2. Biến đổi đẳng áp (áp suất không đổi)

Giả sử hệ thực hiện một biến đổi đẳng áp (ví dụ phản ứng thực hiện trong xi lanh). Ta có thể trình bày biến đổi đó bằng sơ đồ:



Σ_1 Σ_3

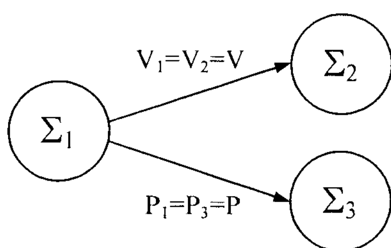
Khi đó công dãn nở W được tính: $W = -\int_1^2 pdV = -P(V_3 - V_1)$.

Áp dụng nguyên lý 1 ta có thể viết: $U_3 - U_1 = Q_P - P(V_3 - V_1)$. Ở đây Q_P là nhiệt trao đổi giữa hệ và môi trường được gọi là *nhiệt phản ứng ở áp suất không đổi.* Từ đó rút ra: $Q_p = (U_3 + PV_3) - (U_1 + PV_1) = H_3 - H_1$.

Ta thấy xuất hiện một hàm trạng thái mới, được gọi là *hàm entanpi*: H = U + PV, vậy:

$Q_P = H_3 - H_1$ chỉ phụ thuộc vào các trạng thái Σ_3 và Σ_1

3.1.3. Liên hệ giữa hai loại nhiệt phản ứng



Hình 5–3

Hình 5–3 là ba trạng thái của hệ hình thành do hai quá trình biến đổi khác nhau: biến đổi đẳng tích và biến đổi đẳng áp. Chúng ta đã thiết lập:

Biến đổi đẳng tích: $Q_v = U_2 - U_1$

Biến đổi đẳng áp: $Q_p = H_3 - H_1$ với $H = U + PV$.

Vì thể tích mol của pha ngưng tụ rất nhỏ so với thể tích mol của pha khí, nên chỉ thành phần khí có entanpi khác nội năng.

Từ đó ta có thể viết: $H_1 = U_1 + P_1V$, V là thể tích của các hợp phần khí. Nếu khí là khí lý tưởng, thì $P_1V = n_1RT$, n_1 là tổng số mol khí các chất tham gia phản ứng. Do đó $H_1 = U_1 + n_1RT$.

Tương tự, $H_2 = U_2 + n_2RT$ và $H_3 = U_3 + n_2RT$, n_2 là số mol khí các chất tạo thành (Σ_2 và Σ_3 ở cùng nhiệt độ nên không quá khác nhau và do đó chứa các chất tạo thành ở cùng trạng thái vật lý). Từ đó suy ra:

$$Q_p = H_3 - H_1 = U_3 - U_1 + (n_2 - n_1)RT = Q_v + (n_2 - n_1)RT + U_3 - U_2$$

Hai trạng thái Σ_2 và Σ_3 khác nhau về thể tích (và áp suất). Với khí lý tưởng, nội năng không phụ thuộc vào thể tích nên $U_3 = U_2$ vì thế ta có:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Nếu tổng số mol khí trước và sau phản ứng bằng nhau thì $Q_p = Q_v$.

3.2. Các đại lượng chuẩn của một phản ứng hoá học

3.2.1. Hàm dung độ chuẩn của hệ

Giả sử X là hàm dung độ xác định hệ có biến đổi hoá học. X là hàm của các biến T, P, và số mol n_1, n_2, ... của các chất A_1, A_2, ... chứa trong hệ, tức:

$$X = X(T,P, n_1, n_2,...)$$

Nếu *tất cả các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng đều ở trạng thái chuẩn thì hàm dung độ đó được gọi là hàm chuẩn*, nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và số mol của các hợp phần của hệ và được ký hiệu:

$$X^0 = X^0(T, n_1, n_2,...)$$

3.2.2. Đại lượng mol chuẩn

Giả sử hệ hoá học thực hiện một biến đổi vô cùng bé ở T không đổi. Khi đó số mol các chất trong hệ cũng biến đổi một lượng $dn_i = \nu_i d\xi$. Ta có thể viết:

$$dX_T^0 = \left(\frac{\partial X^0}{\partial n_1}\right)_{T,n_j \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial X^0}{\partial n_2}\right)_{T,n_j \neq n_2} dn_2 + \ldots$$

hoặc viết gọn hơn:

$$dX_T^0 = \sum_i \left(\frac{\partial X^0}{\partial n_i}\right)_{T,n_j} dn_i$$

Đại lượng: $X_{m_i}^0 = \left(\frac{\partial X^0}{\partial n_i}\right)_{T,n_j \neq n_i}$ được gọi là *đại lượng mol chuẩn.* Nó là một đại lượng cường độ chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Về sau ta sẽ bỏ ký hiệu m ở phía dưới ký hiệu $X_{m_i}^0$ để đơn giản hoá, chỉ còn X^0

3.2.3. Đại lượng chuẩn của phản ứng

Từ trên ta có thể viết: $dX_T^0 = \sum_i X_i^0 dn_i = \left(\sum \nu_i X_i^0\right) d\xi$

Đại lượng $\Delta X_f^0 = \sum_i \nu_i X_i^0 = \left(\frac{\partial X^0}{\partial \xi}\right)_T$ được gọi là *đại lượng chuẩn của phản ứng* liên quan đến hàm dung độ X. Nó là một đại lượng cường độ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Các ví dụ cụ thể về đại lượng chuẩn của phản ứng là:

a) Nội năng chuẩn của phản ứng

$$\Delta U_f^0 = \sum_i \nu_i U_i^0 = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_T$$

Trong đó U_i^0 là nội năng mol chuẩn của hợp phần A_i. ΔU_f^0 được đo bằng $j.mol^{-1}$.

b) Entalpi chuẩn của phản ứng

Ở đây hàm X là hàm entanpi H của hệ hoá học. Tương tự ở trên ta có:

$$\Delta H_f^0 = \sum_i \nu_i H_i^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T$$

được gọi là *entanpi chuẩn của phản ứng hoá học,* đo bằng $j.mol^{-1}$.

c) Liên hệ giữa nội năng chuẩn và entanpi chuẩn của phản ứng

Trên ta đã có mối liên hệ giữa hai đại lượng mol chuẩn: $H_i^0 = U_i^0 + P^0 V_i^0$ trong đó V_i^0 là thể tích mol chuẩn của chất A_i. Nếu:

– A_i ở trạng thái ngưng tụ thì $H_i^0 = U_i^0$ tức nội năng bằng entanpi.

– A_i là khí, giả thiết là khí lý tưởng, thì $H_i^0 = U_i^0 + RT$. Từ đó ta thấy chỉ có chất khí là có sự can thiệp của công thức này

$$\Delta H_f^0 = \sum_i \nu_i H_i^0 = \sum_i \nu_i (U_i^0 + V_i^0 P^0) = \Delta U_f^0 + \sum_{i,k} \nu_i RT$$

tổng chỉ lấy với các hợp phần khí. Nếu đặt $\Delta \nu_k = \sum_{i,k} \nu_i$ ta có:

$$\Delta H_f^0 = \Delta U_f^0 + \Delta \nu_k RT$$

ta thấy nếu $\Delta\nu_k = 0$ thì $\Delta H_f^0 = \Delta U_f^0$, nếu $\Delta \nu_k \neq 0$ thì $\Delta H_f^0 \neq \Delta U_f^0$

3.3. Entanpi sinh chuẩn của một chất hoá học – Định luật Hess

3.3.1. Định nghĩa nhiệt sinh và nhiệt cháy của một chất

- Từ trên ta đã biết entanpi chuẩn của phản ứng ΔH_f^0 liên quan đến entanpi mol chuẩn H_i^0 của các chất tham gia và tạo thành của phản ứng theo biểu thức $\Delta H_f^0 = \sum_i \nu_i H_i^0$.

Nhưng vì giá trị tuyệt đối của H_i^0 không thể xác định được nên người ta đưa ra quy ước *entanpi mol chuẩn* một chất chính là *entanpi sinh chuẩn* chất đó với định nghĩa: *Nhiệt sinh chuẩn của một chất (ký hiệu là ΔH_s^0) là entanpi chuẩn của phản ứng tạo thành một mol chất đó ở trạng thái chuẩn, từ các đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu.*

- *Nhiệt cháy chuẩn của một chất nhiên liệu (ký hiệu là ΔH_c^0) là entanpi chuẩn của phản ứng đốt cháy hoàn toàn một mol nhiên liệu đó ở điều kiện chuẩn.*

3.3.2. Định luật Hess

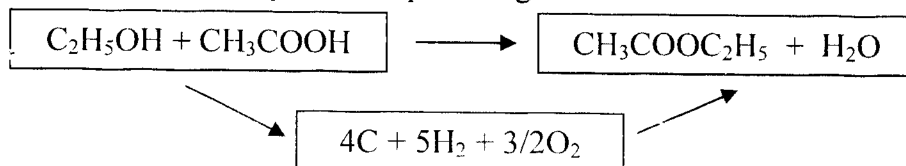
Từ đó ta có thể khái quát hóa định luật Hess: *Entanpi chuẩn của một phản ứng hoá học được tính từ entanpi sinh chuẩn của các chất tham gia và tạo thành theo công thức:*

$$\Delta H_f^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{s(i)}^0$$

$\Delta H_{s(i)}^0$ là entanpi sinh chuẩn của chất i, ν_i là hệ số tỷ lượng của chất thứ i trong phương trình phản ứng. Tổng được lấy với tất cả các chất trong phương trình phản ứng. ν_i lấy dấu dương với chất tạo thành, ν_i lấy dấu âm với chất tham gia. Với quy ước dấu như vậy ν_i được gọi là *hệ số tỷ lượng đại số*.

Có thể chứng minh định luật Hess một cách trực tiếp, ví dụ với phản ứng este hoá:

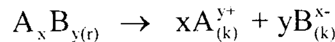
$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$, ta lập sơ đồ với giả thiết các chất tham gia phản ứng được phân ly thành các đơn chất ở trạng thái bền nhất và sau đó phản ứng với nhau để tạo ra các sản phẩm của phản ứng.



Entanpi là hàm trạng thái chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối, không phụ thuộc vào cách biến đổi, nên $\Delta H_f^0 = -\Delta H^0_{s(C_2H_5OH)} - \Delta H^0_{s(CH_3COOH)} + \Delta H^0_{s(CH_3COOC_2H_5)} + \Delta H^0_{s(H_2O)}$

3.3.3 Một số ví dụ ứng dụng định luật Hess

***a) Tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion - chu trình Born Haber**:* Chu trình B-H là chu trình nhiệt động học để tính *entanpi mạng lưới tinh thể ion* nhờ định luật Hess. Entanpi mạng lưới tinh thể, hay còn gọi là năng lượng mạng lưới là năng lượng cần cung cấp để tách các ion từ một mol tinh thể ra xa nhau vô cùng (thực tế là tách xa nhau đến mức giữa chúng không còn tương tác tĩnh điện), tức entanpi của phản ứng:



$$A_xB_{y(r)} \rightarrow xA^{y+}_{(k)} + yB^{x-}_{(k)}$$

Trong khi sử dụng chu trình B–H ta cần đến một số khái niệm với định nghĩa sau:

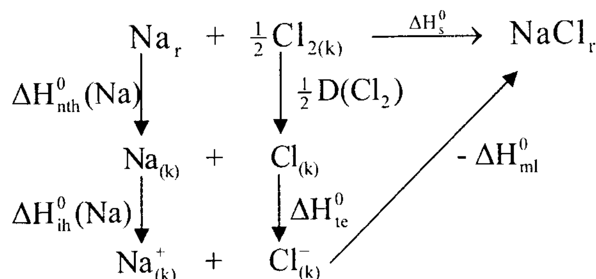
– *Entanpi thu điện tử, ký hiệu là* ΔH^0_{te} : Là entanpi của phản ứng: $X_k + ne = X^{n-}_k$. Nó chính là ái lực điện tử đổi dấu: $\Delta H^0_{te} = -A$

– *Entanpi nguyên tử hóa*: Với chất rắn, đó là entanpi của phản ứng: $X_r \rightarrow X_k$, ký hiệu là ΔH^0_{nth} .

– *Entanpi ion hóa, ký hiệu là* ΔH^0_{ih}*:* Là entanpi của phản ứng $X_k - ne = X^{n+}_k$. $\Delta H^0_{ih} = I$

– *Entanpi phân hủy liên kết, ký hiệu là* $\frac{1}{n}D(X_n)$*:* là entanpi của phản ứng $X_n = nX_k$. Ví dụ: $\frac{1}{2}D(X_2) = \frac{1}{2}E_{X\text{-}X}$, $E_{X\text{-}X}$ là năng lượng liên kết của phân tử X_2.

Để đơn giản ta lấy ví dụ tính entanpi mạng lưới tinh thể NaCl và lập sơ đồ như sau:



Thay các giá trị entanpi trong hai đường dẫn từ $Na_r + \frac{1}{2}Cl_{2(k)}$ đến $NaCl_r$ ta thu được ΔH^0_{ml} từ phương trình:

$$\Delta H^0_s = \Delta H^0_{nth}(Na) + \Delta H^0_{ih}(Na) + \tfrac{1}{2}D(Cl_2) + \Delta H^0_{te} - \Delta H^0_{ml} \rightarrow$$

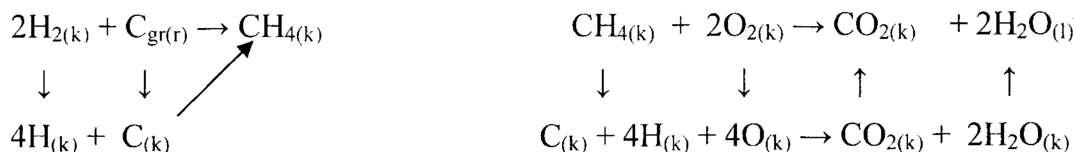
$$\Delta H^0_{ml} = \Delta H^0_{nth}(Na) + \Delta H^0_{ih}(Na) + \tfrac{1}{2}D(Cl_2) + \Delta H^0_{te} - \Delta H^0_s$$

$$= 107{,}3 + 496 + 120 - 349 + 411{,}2 = 785{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Kết quả thu được khá phù hợp với kết quả tính toán năng lượng mạng lưới trước đây trong phần cấu tạo chất (tr. 69, Ch. 4, Phần I).

b) Tính nhiệt sinh và nhiệt cháy của một chất từ năng lượng liên kết

Ví dụ tính sinh nhiệt (ΔH_s) và thiêu nhiệt (ΔH_c) của CH_4. Ta lập hai sơ đồ như sau:



Từ các định nghĩa, ta có: $\Delta H_s = 2E_{H\text{-}H} + E_{\text{nguyên tử hóa}C} - 4E_{C\text{-}H}$

$$\Delta H_c = 4E_{C\text{-}H} + 2E_{O\text{-}O} - 2E_{C=O} - 4E_{H\text{-}O} - 2L_{\text{bay hơi (nước)}}$$

3.4. Định luật Kirchhoff

3.4.1. Sự phụ thuộc entanpi mol vào nhiệt độ

Trong vật lý ta có biểu thức tính nhiệt dung mol dưới áp suất không đổi của một chất như sau:

$C_{p,m} = \left(\dfrac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$, H_m là entanpi mol của chất nghiên cứu. Nếu chất nghiên cứu ở trạng thái chuẩn thì $C^0_{p,m} = \dfrac{dH^0_m}{dT}$ với H^0_m là entanpi mol chuẩn và $C^0_{p,m}$ là nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp (về sau ta bỏ chữ m để đơn giản hoá ký hiệu).

Tương tự, trong trường hợp biến đổi đẳng tích (V = const) ta có:

$C^0_v = \dfrac{dU^0}{dT}$, C^0_v là nhiệt dung mol đẳng tích và với khí lý tưởng thì $C^0_p - C^0_v = R$.

3.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến entanpi của phản ứng

Để xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến ΔH^0_f, ta lấy đạo hàm của ΔH^0_f theo T:

$$\frac{d\left(\Delta H^0_f\right)}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\sum_i \nu_i H_i\right) = \sum_i \nu_i \frac{dH^0_i}{dT} = \sum_i \nu_i C^0_{pi} = \Delta C^0_p$$

ΔC^0_p là ký hiệu một đại lượng của phản ứng. Đại lượng này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vậy biểu thức của định luật Kirchhoff là:

$$\frac{d\left(\Delta H^0_f\right)}{dT} = \Delta C^0_p \rightarrow \Delta H^0_f(T_2) = \Delta H^0_f(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C^0_p dT$$

Biết ΔH^0_f của phản ứng ở 298 K (T_1) và ΔC^0_p, ta có thể tính được ΔH^0_f của phản ứng ở bất kỳ nhiệt độ nào khác (T_2).

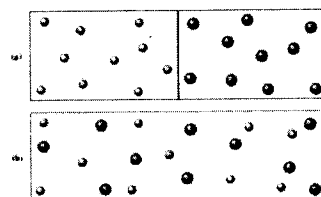
CHƯƠNG 6

NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC CHIỀU CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA

1.1. Quá trình tự diễn biến và quá trình cưỡng bức

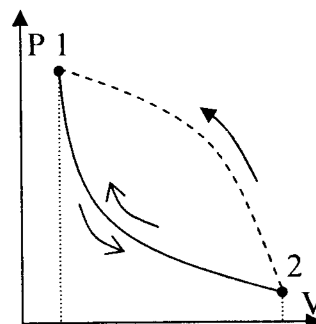
Trong thiên nhiên, ta thấy có những quá trình tự xảy ra theo một chiều và không thể tự xảy ra theo chiều ngược lại. Ví dụ sự khuếch tán của hai chất khí khác nhau tạo thành hệ khí đồng nhất (hình 6–1), sự truyền nhiệt từ chỗ có nhiệt độ cao sang chỗ có nhiệt độ thấp hoặc phản ứng giữa Na và Cl_2, ... Các quá trình đó là những *quá trình tự diễn biến*. Nhưng các quá trình ngược lại không thể tự xảy ra. Muốn các quá trình ngược lại xảy ra ta phải cưỡng bức bằng một ngoại lực thích hợp. Tiêu chuẩn tự diễn biến của các quá trình chính là nội dung của nguyên lý hai nhiệt động học mà ta xét trong chương này.



Hình 6–1: Sự khuếch tán hai khí vào nhau

1.2. Quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch

Một hệ biến đổi, được gọi là *thuận nghịch,* khi hệ này chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 (quá trình thuận) một cách chậm chạp để tất cả các thông số trạng thái cường độ của hệ tại mọi điểm là như nhau và khi hệ chuyển từ trạng thái 2 quay về trạng thái 1 (quá trình nghịch) lại lần lượt đi qua các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận. Nói một cách khác, trong quá trình biến đổi thuận nghịch, hệ chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác. Nếu biểu diễn bằng sơ đồ thì đường biểu diễn quá trình thuận trùng với đường biểu diễn quá trình nghịch (Hình 6–2).



Hình 6–2

Ngược lại quá trình *bất thuận nghịch* là quá trình trong đó hệ biến đổi theo chiều nghịch không đi qua các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận, nghĩa là nếu biểu diễn bằng sơ đồ thì đường biểu diễn quá trình thuận và nghịch không trùng nhau (đường chấm chấm trên hình 6-2 là đường trở về từ 2 đến 1 của quá trình bất thuận nghịch).

Vậy quá trình thuận nghịch là quá trình lý tưởng. Nó là giới hạn của các quá trình bất thuận nghịch. Trong thực tế chỉ có quá trình bất thuận nghịch xảy ra mà thôi. Đó chính là các quá trình tự diễn biến.

1.3. Khái niệm về entropi

Như ta đã biết, hệ nhiệt động học gồm các nguyên tử, phân tử, tức các hạt vi mô chuyển động hỗn loạn. Một *trạng thái vĩ mô (vĩ thái)* của hệ được xác định bởi các thông số mà các thông số này có giá trị trung bình phụ thuộc vào các *trạng thái vi mô (vi thái)* thay đổi

liên tục. Số các vi thái (ký hiệu là ω) càng nhiều thì khả năng xảy ra vĩ thái tương ứng càng nhiều. Khả năng xảy ra vĩ thái của một hệ được đo bằng một đại lượng, được gọi là entropi ký hiệu là S, phụ thuộc vào số vi thái ω theo công thức Boltzmann:

$$S = k \ln \omega$$

trong đó k là hằng số Boltzmann, k = R/N (hằng số khí trên số Avogadro).

Nói một cách khác, *entropi là một đại lượng đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của một hệ.*

Đối với một hệ cô lập gồm một số rất lớn các phân tử thì các quá trình biến đổi tự phát đi theo chiều từ trạng thái ít có khả năng tồn tại sang trạng thái có nhiều khả năng tồn tại hơn, tức tăng entropi. Khi đạt trạng thái cân bằng entropi của hệ đạt giá trị cực đại.

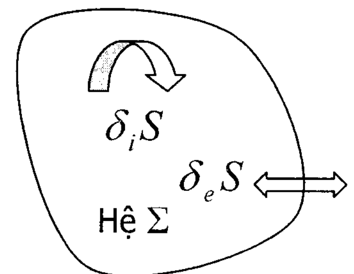
2. NGUYÊN LÝ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.1. Phát biểu nguyên lý 2 của NĐH

Giả sử Σ (Hình 6–3) là một hệ kín biến đổi vô cùng nhỏ, có một hàm trạng thái dung độ của hệ, được gọi là entropi S, biến thiên một lượng là dS. Biến thiên này bằng tổng của hai đại lượng:

$dS = \delta_e S + \delta_i S$, ở đây:

– $\delta_e S$ được gọi là *entropi trao đổi*, giá trị của nó *bằng nhiệt mà hệ trao đổi với môi trường chia cho nhiệt độ mà ở đó hệ thực hiện sự trao đổi*, tức:



Hình 6–3

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

– $\delta_i S$ được gọi là *entropi nội sinh*, được *sáng tạo* ra bởi một *quá trình bất thuận nghịch* xảy ra bên trong hệ. Đại lượng này luôn luôn dương, có nghĩa là *entropi là một đại lượng không bảo toàn.*

$$\delta_i S \geq o$$

$\delta_i S > o$ khi trong hệ xảy ra quá trình bất thuận nghịch (tự diễn biến).

$\delta_i S = o$ khi trong hệ xảy ra quá trình thuận nghịch, tức hệ đạt trạng thái cân bằng.

Nguyên nhân của tính bất thuận nghịch là do các thông số cường độ của hệ không đồng nhất. Ví dụ: Nhiệt độ hoặc áp suất trong hệ không đồng nhất, hoá thế một chất trong các pha khác nhau không đồng nhất, ...

Tóm lại, biểu thức vi phân nguyên lý 2 của NĐH là:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S \quad \text{với} \quad \delta_i S \geq 0$$

2.2. Hệ quả

2.2.1. Với hệ cô lập

Hệ cô lập không có trao đổi vật chất và năng lượng, ta có $\delta Q = 0$ nên: $dS = \delta_i S \geq 0$, tức entropi của hệ cô lập không bao giờ giảm. Nó chỉ có thể tăng (trong hệ có quá trình bất thuận nghịch) hoặc không đổi (trong hệ có quá trình thuận nghịch). Đây cũng là cách phát biểu khác của nguyên lý 2 của nhiệt động học.

2.2.2. Với hệ mà trong đó chỉ xảy ra quá trình thuận nghịch: Khi đó $\delta_i S = 0$, nên

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Biến thiên entropi của hệ trong quá trình biến đổi thuận nghịch từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được tính bởi biểu thức:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Đây chính là công thức tính biến thiên entropi đối với hệ biến đổi thuận nghịch.

2.3. Nguyên lý 3 của NĐH – Entropi tuyệt đối của một chất nguyên chất

2.3.1. Phát biểu nguyên lý 3 của nhiệt động học

Để xác định giá trị tuyệt đối của entropi một chất, cần tìm điều kiện mà ở đó chất ở trạng thái năng lượng thấp nhất. Đó là trạng thái tinh thể hoàn thiện ở nhiệt độ không tuyệt đối, ở đó số vi trạng thái ω = 1 nên S = klnω = 0. Entropi của chất nguyên chất ở trạng thái đó có giá trị bằng không. Vì thế, phát biểu nguyên lý 3 NĐH là:

Entropi của chất nguyên chất ở trạng thái tinh thể hoàn thiện ở không độ tuyệt đối bằng không.

2.3.2. Áp dụng nguyên lý 3

Ta có thể tính biến thiên entropi của một chất nguyên chất khi thay đổi nhiệt độ. Giả sử ta tăng nhiệt độ của một mol chất nguyên chất, ở điều kiện chuẩn, từ T_1 đến T_2, và giả thiết trong khoảng nhiệt độ đó không có biến đổi pha, khi đó biến thiên entropi là:

$\Delta S^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P^0 dT}{T}$, C_P^0 là nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp của chất nguyên chất.

Nếu trong khoảng nhiệt độ đó còn có biến đổi pha thì phải cộng thêm entropi chuyển pha: $\Delta S_{c/p} = \frac{L_{c/p}}{T_{c/p}}$ ở đây $L_{c/p}$ là ẩn nhiệt chuyển pha, $T_{c/p}$ là nhiệt độ chuyển pha. Ví dụ tính biến thiên entropi của một mol nước từ 0K đến TK (trạng thái cuối là trạng thái hơi và để đơn giản, ta bỏ qua các biến đổi thù hình của nước đá):

$$\Delta S^0 = S_T^0 - S_0^0 = \int_0^{T_{nc}} \frac{C_{P,r}^0}{T} dT + \frac{L_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} \frac{C_{P,l}^0}{T} dT + \frac{L_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T} \frac{C_{P,h}^0}{T} dT$$

Theo nguyên lý 3 NĐH, $S_0^0 = 0$ nên $\Delta S^0 = S_T^0$.

S_T^0 được gọi là *entropi mol chuẩn (hay entropi tuyệt đối) của một chất nguyên chất*, đơn vị là $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

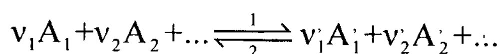
Hình 6–4 dưới đây trình bày sự biến đổi của entropi mol chuẩn của cloroform (CH_3Cl) và hydro (H_2) nguyên chất theo nhiệt độ từ 0 đến 300 K. Ta thấy rõ entropi mol chuẩn của pha rắn là bé nhất, tăng dần khi chuyển sang pha lỏng và sau đó pha khí do sự tăng dần mức độ hỗn loạn (khi tăng nhiệt độ và khi chuyển pha).

Entropi mol chuẩn $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Nhiệt độ K

Hình 6–4

Từ các giá trị S_T^0 của các chất (được cho trong cột 3 bảng các số liệu nhiệt động học cuối sách), ta có thể tính biến thiên entropi của một phản ứng hoá học bất kỳ theo công thức tương tự của định luật Hess. Ví dụ với phản ứng:



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots$$

biến thiên entropi của phản ứng là:

$$\Delta S_f^0 = \sum_i \nu_i S_i^0$$

3. HÀM ENTANPI TỰ DO (THẾ NHIỆT ĐỘNG ĐẲNG NHIỆT ĐẲNG ÁP)

3.1. Định nghĩa hàm entanpi tự do

Từ nguyên lý hai NĐH, ta rút ra: $\delta Q = TdS - T\delta_i S$.

– Nếu quá trình xảy ra là *đẳng nhiệt đẳng áp*: Kết hợp với biểu thức nguyên lý một $dU = \delta Q - pdV + \delta\Im$ ta thu được:

$$dU = -PdV + \delta\Im + TdS - T\delta_i S \rightarrow \delta\Im = dU + pdV - TdS + T\delta_i S = d\left(U + PV - TS\right)_{T,P} + T\delta_i S$$

Đặt $G = U + PV - TS = H - TS$, G là một hàm trạng thái, được gọi là *entanpi tự do hoặc thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng áp (TNĐĐNĐA).*

Biểu thức vi phân của hàm G được viết: $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$.

Thay $dU = -PdV + \delta\Im + TdS - T\delta_i S$, ta được:

$$\boxed{dG = VdP - SdT - T\delta_i S + d\Im}$$

Từ đó, ta rút ra: $\delta\Im = dG_{T,P} + T\delta_i S$. Vì $T\delta_i S \geq 0$ nên ta có $\delta\Im \geq dG_{T,P}$.

Biểu thức đó thể hiện ý nghĩa vật lý của hàm G: *Công trao đổi trong quá trình biến đổi của hệ không thể nhỏ hơn biến thiên hàm entanpi tự do ở T, P không đổi, hoặc ít nhất, bằng biến thiên hàm entanpi tự do nếu biến đổi là thuận nghịch ở T, P không đổi.*

– Nếu quá trình xảy ra là *đẳng nhiệt đẳng tích*, vì dV = 0, ta có: $\delta\Im = dU - TdS + T\delta_i S$. Đặt F = U – TS, F là *hàm năng lượng tự do (năng lượng Helmholtz) hay thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng tích*, ta được:

$$\delta\Im = dF_{T,V} + T\delta_i S$$

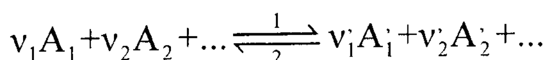
Tương tự như trường hợp của hàm G, biểu thức vi phân của dF được viết:

$$dF = -PdV - SdT + \delta\Im - T\delta_i S$$

Ta rút ra: $dF_{T,V} = \delta\Im - T\delta_i S$. Vì $T\delta_i S \geq 0$ nên $\delta\Im \geq dF_{T,V}$. *Công trao đổi trong quá trình biến đổi của hệ không thể nhỏ hơn biến thiên hàm năng lượng tự do ở T, V không đổi, hoặc ít nhất, bằng biến thiên hàm năng lượng tự do nếu biến đổi là thuận nghịch ở T, V không đổi.*

3.2. Tổng kết về các đại lượng phản ứng liên quan đến hàm trạng thái

Giả sử có hệ kín trong đó xảy ra phản ứng:



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots$$

Nếu n_1, n_2... là số mol các chất tương ứng A_1, A_2,... và ξ là độ tiến triển của phản ứng, ta có liên hệ: $\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi$, ν_i là hệ số tỷ lượng đại số ($\nu_i > 0$ với chất tạo thành, $\nu_i < 0$ với chất

tham gia). Giả sử hệ là đồng pha, T, P là nhiệt độ và áp suất của hệ. Ở trên ta đã có $dX_{T,P} = \sum_i X_i dn_i$. Thay dn_i bằng $\nu_i d\xi$, ta được:

$$dX_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i X_i\right) d\xi$$

Đại lượng cường độ $\sum_i \nu_i X_i$ *được ký hiệu là* ΔX_f *là một đại lượng của phản ứng liên quan đến hàm dung độ X.* Ta có thể viết:

$$\Delta X_f = \sum_i \nu_i X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Như vậy hàm X(T, P, n_1, n_2, n_3,...) có thể được thay thế bằng hàm chỉ có 3 biến X(T, P, ξ) nhờ sử dụng ξ thay cho các n_i.

Ví dụ về các đại lượng phản ứng liên quan đến hàm trạng thái của hệ:

– Nội năng của hệ là U, nội năng mol của chất i trong hệ là $U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}$ và nội năng của phản ứng xảy ra trong hệ là $\Delta U_f = \sum_i \nu_i U_i$.

– Entanpi của hệ là H, entanpi mol của chất i là $H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}$ và entanpi của phản ứng là $\Delta H_f = \sum_i \nu_i H_i$.

– Entropi của hệ là S, entropi mol của chất i là $S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}$ và entropi của phản ứng là $\Delta S_f = \sum_i \nu_i S_i$.

– Entanpi tự do (TNĐĐNĐA) của hệ là G, entanpi tự do mol của chất i là $G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)}$ và entanpi tự do của phản ứng là $\Delta G_f = \sum_i \nu_i G_i$.

Ta dễ dàng tìm ra mối liên hệ:

$$\boxed{\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f}$$

– Năng lượng tự do F của hệ, năng lượng tự do mol của chất i là $F_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j(j\neq i)}$ và năng lượng tự do của phản ứng trong điều kiện đẳng tích là: $\Delta F_f = \sum_i \nu_i F_i$

3.3. Sự phụ thuộc ΔG_f vào nhiệt độ và áp suất

3.3.1. Sự phụ thuộc ΔG_f vào nhiệt độ – biểu thức Gibbs–Helmholtz

Chúng ta đã có hàm TNĐĐNĐA (hàm Gibbs):

$$G = G(T, P, \xi) \text{ và } dG = VdP - SdT + \Delta G_f d\xi$$

Nếu thành phần của hệ không thay đổi thì $d\xi = 0$, khi đó dG = VdP – SdT, tức là: $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi} = V$ và $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -S$. Nếu lấy đạo hàm hai vế của biểu thức cuối trên theo ξ, ta được:

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = -\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) \text{ suy ra: } \Delta S_f = -\left(\frac{\partial \Delta G_f}{\partial T}\right)_P$$

Mặt khác nếu lấy đạo hàm của hàm $\frac{G}{T}$ theo T ta có:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{G + TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$ Bây giờ lại lấy đạo hàm của vế đầu và vế cuối của biểu thức trên theo ξ, ta được:

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{H}{T^2}\right) \rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial H}{\partial \xi} \rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_f}{T}\right) = -\frac{\Delta H_f}{T^2}.$$

Ta có biểu thức Gibbs–Helmholtz biểu diễn sự phụ thuộc ΔG_f vào nhiệt độ:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_f}{T}\right) = -\frac{\Delta H_f}{T^2}$$

Nếu phản ứng ở điều kiện chuẩn thì các đại lượng chỉ còn phụ thuộc vào nhiệt độ nên ta có biểu thức Gibbs–Helmholtz:

$$\boxed{\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_f^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H_f^0}{T^2}}$$

3.3.2. Sự phụ thuộc của ΔG_f vào áp suất

Từ trên ta có: $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi} = V$. Suy ra $dG = VdP \rightarrow \int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$

Với pha ngưng tụ V rất ít thay đổi theo áp suất (trừ trường hợp áp suất cực lớn), vì thế

$$G_{P_2} - G_{P_1} = V(P_2 - P_1)$$

Với chất khí, V rất nhạy với sự thay đổi áp suất. Nếu xem khí là khí lý tưởng thì:

$$\int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \int_{P_1}^{P_2} nRT\frac{dP}{P} \to G_{P_2} - G_{P_1} = nRT\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Nếu áp suất ban đầu bằng 1atm và tính cho 1 mol khí với điều kiện P được đo bằng atm ta có:

$$\boxed{G_P = G^0 + RT\ln P}$$

3.4. Khái niệm về hoá thế

3.4.1. Định nghĩa

Cho hệ kín, đồng thể gồm các chất A_i có thể phản ứng với nhau. Ta có định nghĩa: Hoá thế của chất A_i là entanpi tự do mol của nó G_i, tức:

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j(j\neq i)}}$$

Từ đó ta có thể viết: $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$.

3.4.2. Tiêu chuẩn tự diễn biến hoặc cân bằng của một quá trình nhiệt động theo hóa thế

Trong phần trên ta đã có biểu thức đối với hệ biến đổi bất thuận nghịch, tức có sự sáng tạo một entropi nội sinh, là:

$$dG = VdP - SdT - T\delta_i S \text{, với } \delta_i S \geq 0$$

Trong trường hợp của chúng ta, entropi nội sinh được sinh ra do phản ứng hóa học. So sánh hai biểu thức của dG ta rút ra:

$$-T\delta_i S = \sum_i \mu_i dn_i$$

Biểu thức này nói lên mối liên hệ giữa entropi nội sinh và hóa thế. Vì $\delta_i S \geq 0$ nên $\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$. Chúng ta có tiêu chuẩn tự diễn biến của phản ứng hóa học theo hóa thế: Phản ứng tự diễn biến khi $\sum_i \mu_i dn_i < 0$ và phản ứng đạt trạng thái cân bằng khi $\sum_i \mu_i dn_i = 0$.

Trong trường hợp hệ chỉ có quá trình vật lý, tức biến đổi pha, giả sử hệ có hai pha φ_1 và φ_2, số mol tương ứng mỗi pha là n_1 và n_2. Với sự biến đổi của mỗi pha, ta có biểu thức:

$$dG = V_i dP - S_i dT + \mu_i dn_i$$

Hàm G là hàm dung độ nên $dG = dG_1 + dG_2$, tức:

$$dG = (V_1 + V_2)dP - (S_1 + S_2)dT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Với mọi biến đổi ở T và P không đổi ta có:

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Vì hệ kín nên tổng số mol của hệ là không đổi tức $dn_1 + dn_2 = 0$. Từ đó:

$$dG_{T,P} = (\mu_2 - \mu_1)dn_2$$

Vì $dG_{T,P} = -T\delta_i S$ nên $(\mu_2 - \mu_1)dn_2 = -T\delta_i S$. Điều kiện cân bằng pha: $\delta_i S = 0$ đưa đến $\mu_2 = \mu_1$. Tức: Cân bằng vật lý đạt được khi hóa thế của chất nguyên chất trong hai pha bằng nhau. Từ đó ta cũng rút ra: hóa thế biến thiên một cách liên tục trong quá trình biến đổi pha.

Có thể khái quát hóa kết quả này cho trường hợp hệ có nhiều chất nằm cân bằng giữa các pha khác nhau: *khi hệ ở trạng thái cân bằng, hóa thế mỗi chất trong các pha khác nhau là như nhau.*

3.4.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoá thế

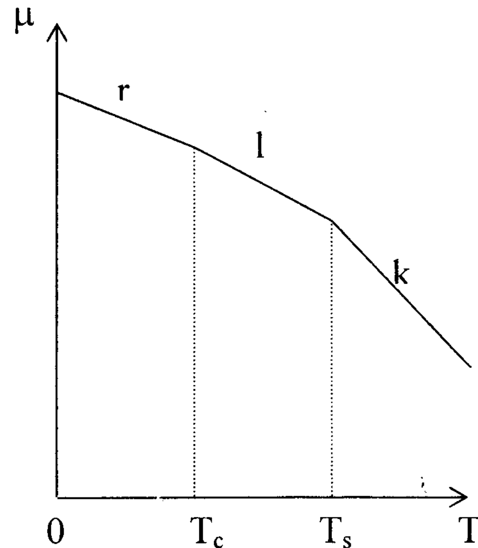
Từ định nghĩa trên, ta thấy các yếu tố ảnh hưởng đến hoá thế là nhiệt độ (T), áp suất (P) và thành phần (x_i) của hệ.

– Ảnh hưởng của nhiệt độ: Biểu thức biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ lên hoá thế của chất A_i là $\frac{\partial \mu_i}{\partial T}$ ở P và n_i không đổi (để đơn giản hoá ta không viết các thông số không đổi trên biểu thức).

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) \quad \text{vì} \quad \frac{\partial G}{\partial T} = -S$$

$$\text{Nên:} \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j(j\neq i)}} = -S_i$$

S_i là entropi mol của chất A_i. Vì S_i luôn luôn dương nên hoá thế của một chất nguyên chất giảm theo nhiệt độ.



Hình 6–5

Trên giản đồ hình 6–5, ta trình bày sự biến đổi của hoá thế theo nhiệt độ (ở P cố định).

Ở trạng thái rắn ($T < T_c$) entropi mol của chất rắn bé nên hoá thế giảm chậm theo T.

Ở trạng thái lỏng ($T_c < T < T_s$), độ hỗn loạn tăng, độ dốc lớn hơn nhưng vẫn còn bé.

Ở trạng thái khí ($T > T_s$), độ hỗn loạn lớn, độ dốc tăng rõ rệt.

– Ảnh hưởng của áp suất:

Xét $\frac{\partial \mu_i}{\partial P}$ ở T và n_i không đổi $\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$ vì $\frac{\partial G}{\partial P} = V$, V là thể tích của hệ nghiên cứu nên $\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = V_i$ là thể tích mol riêng phần của chất A_i.

Từ đó thấy hoá thế là hàm tăng theo áp suất

– Ảnh hưởng của thành phần: Hàm G là hàm dung độ nên ta có thể viết: $\lambda G = G(T, P, \lambda n_i)$, có nghĩa là nếu ta tăng lượng các cấu tử lên λ lần thì giá trị hàm G cũng tăng λ lần. Từ đó ta có $G = \sum_i n_i \mu_i$.

Lấy vi phân hàm G ta được: $dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$ so sánh với biểu thức $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$ ta được $VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i$. Ở T, P không đổi và chia hai vế biểu thức trên cho tổng số mol của hệ và đặt $x_i = \frac{n_i}{n}$, ta được:

$$\boxed{\sum_i x_i d\mu_i = 0}$$

Đó là biểu thức Gibbs–Duhem nói lên mối liên hệ giữa hoá thế và thành phần các cấu tử.

3.4.4. Biểu thức của hoá thế

Với khí lý tưởng, xuất phát từ biểu thức: $\frac{\partial \mu}{\partial P} = V_m = \frac{RT}{P} \rightarrow \partial \mu = RT \frac{\partial P}{P}$. Lấy tích phân hai vế ở T = hằng số, ta được:

$\mu(T, P) = \varphi(T) + RT \ln P$, $\varphi(T)$ là hằng số tích phân chỉ phụ thuộc vào T.

Nếu khí ở trạng thái chuẩn, ta có: $\mu(T, P^0) = \varphi(T) + RT \ln P^0$. Đặt $\mu(T, P^0) = \mu^0(T)$: gọi là hoá thế chuẩn của khí lý tưởng, đại lượng này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Ta rút ra: $\varphi(T) = \mu^0(T) - RT \ln P^0$. Từ đó ta có:

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Vì P^0 = 1 atm nên ta cũng có thể viết (với điều kiện P biểu diễn bằng atm):

$$\boxed{\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln P}$$

Gọi a = P/P^0 là hoạt độ của khí lý tưởng, ta có thể viết biểu thức của hoá thế phụ thuộc hoạt độ như sau:

$$\boxed{\mu(T, a) = \mu^0(T) + RT \ln a}$$

Với dung dịch, ta cũng áp dụng biểu thức với hỗn hợp khí: $\mu_i(T, P) = \mu^0{}_i(T) + RT \ln P_i$, nhưng ở đây ta thay p_i bằng $P_i = P \frac{p_i}{P} = Px_i$, P là áp suất tổng. Biểu thức trên trở thành: $\mu_i = \mu^0{}_i(T) + RT \ln P + RT \ln x_i = \mu^*{}_i(T) + RT \ln x_i$ tức ta được biểu thức tương tự như biểu thức chung của hoá thế, nhưng vì pha ngưng tụ nên chỉ phụ thuộc vào T và x_i:

$$\boxed{\mu_i = \mu^*{}_i(T) + RT \ln x_i}$$

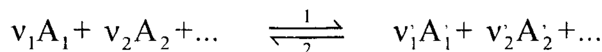
CHƯƠNG 7

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

1. ÁI LỰC HOÁ HỌC

1.1. Định nghĩa

Cho phản ứng xảy ra trong hệ kín:



$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + ... \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \nu_1'A_1' + \nu_2'A_2' + ...$$

ta đã có: $dG = VdP - SdT - T\delta_i S$, $\delta_i S$ là entropi nội sinh liên quan đến quá trình bất thuận nghịch xảy ra trong hệ (ở đây chính là phản ứng hoá học).

Mặt khác, khi nghiên cứu hệ biến đổi bất thuận nghịch ta đã xác lập được biểu thức:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i\mu_i\right)d\xi$$

So sánh hai biểu thức trên ta có thể viết: $T\delta_i S = -\left(\sum_i \nu_i\mu_i\right)d\xi$. Từ đó ta có:

$$\frac{\delta_i S}{d\xi} = -\frac{\sum_i \nu_i\mu_i}{T}$$

Đặt $\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i\mu_i = -\Delta G_f$, $\mathcal{A}$ được gọi là *ái lực hoá học* của hệ phản ứng.

$$\mathcal{A} = \mathrm{T}\frac{\delta_i \mathrm{S}}{\mathrm{d}\xi} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

1.2. Biểu thức của ái lực hoá học

Xuất phát từ biểu thức: $\mathcal{A} = -\Delta G_f = -\sum_i \nu_i\mu_i$, thay biểu thức của hoá thế các chất trong hệ $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln p_i$, ở đây p_i là áp suất riêng phần của chất A_i trong hệ, ta thu được:

$$\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i(\mu_i^0 + RT\ln p_i) = -\left(\sum_i \nu_i\mu_i^0 + \mathrm{RT}\sum_i \nu_i\ln p_i\right) = -\left(\sum_i \nu_i\mu_i^0 + \mathrm{RT}\ln\prod_i \mathrm{p}_i^{\nu_i}\right)$$

Biểu thức của ái lực hoá học gồm hai số hạng:

– Ái lực hoá học chuẩn: $\mathcal{A}^o = -\sum_i \nu_i\mu_i^0 = -\Delta G_f^0$, tức ái lực hoá học của phản ứng khi tất cả các chất tham gia và tạo thành đều ở trạng thái chuẩn (p_i = 1 atm) ở nhiệt độ nghiên cứu. Đại lượng chuẩn này của phản ứng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

– Số hạng thứ hai chứa một đại lượng được gọi là *thương số của phản ứng Q*:

$$Q = \prod_i p_i^{\nu_i} = \frac{p_1^{\nu_1'} p_2^{\nu_2'} \cdots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \cdots}$$

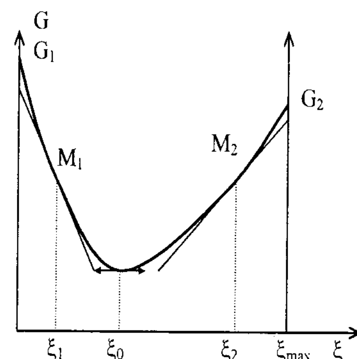
Tóm lại:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^o - RT\ln Q \text{ với } \mathcal{A}^o = -\sum_i \nu_i \mu_i^0 = -\Delta G_f^0 \text{ và } Q = \prod_i p_i^{\nu_i}$$

1.3. Điều kiện cân bằng và chiều của quá trình hoá học

– Điều kiện cân bằng: *Hệ ở trạng thái cân bằng nếu trong hệ không có một biến đổi bất thuận nghịch nào*, tức $\delta_i S = 0$, kéo theo: $\mathcal{A} = 0$. Vậy:

Hệ ở trạng thái cân bằng nếu ái lực hoá học của nó bằng không. Nếu hệ biến đổi đẳng nhiệt đẳng áp (T, P = const), $\mathcal{A} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ cân bằng của hệ tương ứng với cực tiểu của hàm G (Hình 7–1).



Hình 7–1

– Chiều của quá trình hoá học: Khi $\mathcal{A} \neq 0$ hệ không cân bằng, trong hệ xảy ra quá trình bất thuận nghịch, và hệ sẽ *sáng tạo một entropi nội sinh* $\delta_i S > 0$.

Vì $\delta_i S = \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi$, nên $\mathcal{A} d\xi > 0$, chỉ có hai khả năng có thể xảy ra:

Nếu $\mathcal{A} > 0$ và $d\xi > 0$ phản ứng tiến hành theo chiều thuận: $\xrightarrow{1}$ (Hệ ứng với điểm M_1)

Nếu $\mathcal{A} < 0$ và $d\xi < 0$ phản ứng tiến hành theo chiều nghịch: $\xleftarrow[2]{}$ (Hệ ứng với điểm M_2).

2. HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Để đơn giản, ta giả thiết trong hệ nghiên cứu chỉ có phản ứng hoá học là nguyên nhân duy nhất của biến đổi bất thuận nghịch, nhiệt độ và áp suất là đồng nhất trong toàn bộ hệ và nếu hệ gồm nhiều pha thì giả thiết giữa các pha đã đạt cân bằng, tức hoá thế của mỗi hợp phần trong các pha là như nhau.

2.1. Biểu thức của hằng số cân bằng

Ta đã có: *Điều kiện của cân bằng hoá học là ái lực hoá học bằng không*:

$$\mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta G_f = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$$

tức ở T,P không đổi, cân bằng hoá học tương ứng với cực tiểu của hàm $G(\xi)$.

Như vậy, khi hệ hóa học ở trạng thái cân bằng $\mathcal{A} = 0$, nên $\mathcal{A} = \mathcal{A}^o - RT\ln Q_{cb} = 0$, ở đây Q_{cb} là thương số của phản ứng ở trạng thái cân bằng, ký hiệu là K_p: được gọi là *hằng số cân bằng tính theo áp suất riêng phần* của các cấu tử. Từ trên ta có:

$$\Delta G_f^0 + RT\ln K_P = 0, \text{ với } K_P = \prod_i p_{i(cb)}^{\nu_i}$$

Vì khi cân bằng, nồng độ, số mol hoặc tỷ lệ mol của các cấu tử đều không thay đổi nên ta cũng có thể biểu diễn hằng số cân bằng theo các đại lượng khác nhau đó:

– theo nồng độ: $K_C = \prod_i C_{i(cb)}^{\nu_i}$,

– theo số mol: $K_n = \prod_i n_{i(cb)}^{\nu_i}$

– hoặc theo độ mol phần: $K_N = \prod_i N_{i(cb)}^{\nu_i}$

Để tìm mối liên hệ giữa các hằng số cân bằng đó ta sử dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng ở các dạng khác nhau: $p_i = c_i RT = n_i \frac{RT}{V} = n_i \frac{P}{\sum n_i} = N_i.P$, lần lượt thay các biểu thức thích hợp vào biểu thức tính K_P, ta được:

$$K_P = \prod_i p_{i(cb)}^{\nu_i} = \prod_i (c_i RT)^{\nu_i} = \prod_i c_i^{\nu_i}.\prod_i (\mathrm{RT})^{\nu_i} = K_C.(RT)^{\sum_i \nu_i}$$

$$K_P = \prod_i p_{i(cb)}^{\nu_i} = \prod_i \left(n_i \frac{RT}{\mathrm{V}}\right)^{\nu_i} = \prod_i n_i^{\nu_i}.\prod_i \left(\frac{RT}{V}\right)^{\nu_i} = K_n.\left(\frac{RT}{V}\right)^{\sum_i \nu_i} = K_n.\left(\frac{(\sum_i n_i)RT}{(\sum_i n_i)V}\right)^{\sum_i \nu_i}$$

$$= K_n.\left(\frac{P}{(\sum_i n_i)}\right)^{\sum_i \nu_i}$$

$$K_P = \prod_i p_{i(cb)}^{\nu_i} = \prod_i \left(n_i \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i}\frac{RT}{V}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{\sum_i n_i}\right)^{\nu_i}.\prod_i \left(\frac{(\sum_i n_i)RT}{V}\right)^{\nu_i} = K_N.P^{\sum_i \nu_i}$$

Tóm lại ta có:

$$\boxed{K_P = K_c.(RT)^{\sum_i \nu_i} = K_n.\left(\frac{RT}{V}\right)^{\sum_i \nu_i} = K_n.\left(\frac{P}{(\sum_i n_i)}\right)^{\sum_i \nu_i} = K_N.P^{\sum_i \nu_i}}$$

Nhìn vào biểu thức trên ta thấy, nếu *tổng đại số* các hệ số tỷ lượng của *các chất khí* trong phương trình phản ứng: $\sum_i \nu_i = 0$, thì

$$K_P = K_C = K_n = K_N$$

2.2. Hệ quả: Ta có thể xét các trường hợp khác nhau tuỳ theo giá trị của ΔG_f^0

– $\Delta G_f^0 \ll 0$: Suy ra $K_p \gg 1$. Phản ứng được gọi là *sinh năng* (exergonic: giải phóng năng lượng) và chuyển dịch hoàn toàn theo chiều thuận. Tuy vậy, phản ứng có khả năng nhiệt động học chưa chắc đã xảy ra vì còn có sự can thiệp của yếu tố động học (ta sẽ xét trong chương *động hoá học*).

– $\Delta G_f^0 \gg 0$: Suy ra $K_p \ll 1$. Phản ứng được gọi là *tiêu năng* (endergonic: tiêu tốn năng lượng). Đó là phản ứng không có khả năng về mặt nhiệt động học và không thể tự xảy ra.

– Nhiệt độ đảo chiều phản ứng T_d: là nhiệt độ mà ở đó entanpi tự do chuẩn bằng không: $\Delta G_f^0 = 0$. Vì $\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$, nên:

$$T_d = \frac{\Delta H_f^0}{\Delta S_f^0}$$

2.3. Sự biến đổi của hằng số cân bằng theo nhiệt độ

Hằng số cân bằng được xác định từ biểu thức $\ln K_p = -\frac{\Delta G_f^0}{RT}$ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Để tìm biểu thức liên hệ K_p và T, ta lấy đạo hàm hai vế phương trình trên theo T :

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R}\left\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dT}}\left(\frac{\Delta G_f^0}{T}\right)\right\}$$

và sử dụng phương trình Gibbs–Helmholtz: $\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_f^o}{T}\right) = -\frac{\Delta H_f^o}{T^2}$, ta thu được phương trình Van't Hoff:

$$\boxed{\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_f^0}{RT^2}}$$

Nếu lấy tích phân hai vế của phương trình trên từ T_1 đến T_2 và xem ΔH_f^o không đổi trong khoảng nhiệt độ đó ta được:

$$\boxed{\ln K_{P(T_2)} = \ln K_{P(T_1)} + \frac{\Delta H_f^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Áp dụng phương trình này, ta có thể tính K_p ở một nhiệt độ bất kỳ khi biết K_p ở T_1 nào đó và ΔH_f^o, với giả thiết $\Delta H_f^o = const$ trong khoảng nhiệt độ đó.

2.4. Áp dụng hằng số cân bằng cho hệ dị thể và dung dịch

– Với hệ dị thể: Trong hệ dị thể, các pha ngưng tụ (rắn hoặc lỏng) được xem là có hoạt độ bằng 1, với điều kiện các pha này phải có mặt trong hệ. Do đó trong biểu thức hằng số

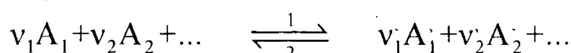
cân bằng không cần viết hoạt độ (áp suất riêng phần, nồng độ, độ mol phần) của chất ngưng tụ.

– Với dung dịch nước: Hoạt độ của nước xem như bằng 1, vì dung dịch nước là pha ngưng tụ, người ta sử dụng K_c và đơn giản là K.

2.5. Sự chuyển dịch cân bằng

2.5.1. Sự nhiễu loạn cân bằng:

Giả sử có phản ứng hoá học:



$$v_1A_1 + v_2A_2 + \ldots \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} v_1'A_1' + v_2'A_2' + \ldots$$

đã đạt trạng thái cân bằng, tức $\mathcal{A} = -\sum_i v_i\mu_i = 0$.

Nếu ta thay đổi một trong các thông số cường độ T, P, x_i thì nói chung hệ sẽ mất cân bằng, tức *bị nhiễu loạn*, hệ sẽ biến đổi bất thuận nghịch. Nhưng nếu giả thiết sự thay đổi là vô cùng bé thì hệ sẽ biến đổi thuận nghịch đến trạng thái cân bằng mới. Sự biến đổi đó được gọi là *sự chuyển dịch cân bằng.*

Ngoài các thông số cường độ, sự thay đổi các thông số dung độ cũng có thể làm chuyển dịch cân bằng như thể tích, số mol, ...

2.5.2. Các yếu tố làm chuyển dịch cân bằng

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Giả sử ở P và các X_i không đổi, ta cho nhiệt độ của hệ biến đổi một lượng là dT. Từ biểu thức tổng quát: $\mathcal{A} = -\left(\Delta G_f^0 + RT\ln Q\right)$, Q vẫn là hằng số trong khi bị nhiễu loạn (vì biến đổi là vô cùng nhỏ), lấy vi phân hai vế theo T: $d\mathcal{A} = -\left(\frac{d\Delta G_f^0}{dT} + R\ln Q\right)dT$.

Vì $\frac{d\Delta G_f^0}{dT} = -\Delta S_f^0$ và ở cân bằng $\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 = -RT\ln Q = -RT\ln K_p$, nên ta thu được: $d\mathcal{A} = \frac{\Delta H_f^0}{T}dT$.

Vì T > 0, điều kiện biến đổi được biểu diễn bằng biểu thức:

$$\boxed{\Delta H_f^0 dTd\xi > 0}$$

Nếu dT > 0, tức tăng nhiệt độ thì biến đổi của hệ phụ thuộc ΔH_f^0:

$\Delta H_f^0 > 0,\ d\xi > 0$: phản ứng thu nhiệt thì cân bằng chuyển dịch về phía thuận, tức làm giảm nhiệt độ hệ.

$\Delta H_f^0 < 0,\ d\xi < 0$: phản ứng toả nhiệt thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch để giảm nhiệt độ hệ. Cả hai trường hợp đều có tác dụng chống lại sự tăng nhiệt độ.

Có thể sử dụng biểu thức Van't Hoff $\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_F^0}{RT^2}$ để biện luận, ta cũng được kết quả tương tự.

b) Ảnh hưởng của áp suất

Để tổng quát, ta xét hệ dị thể, lúc đó pha rắn không tính trong biểu thức cân bằng, ở T và các x_i không đổi, ta thay đổi áp suất của hệ một lượng dP.

Ta đã có $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT\ln Q$, trong đó $p_i = N_i P \rightarrow Q = \prod_i (N_i P)^{\nu_i} = \left(\prod_i N_i^{\nu_i}\right) P^{\Delta\nu_k}$. Ở đây $\Delta\nu_k = \sum_i \nu_{i(k)}$.

Bây giờ ta xét $d\mathcal{A}$ ở T và x_i không đổi:

$d\mathcal{A} = -RT\frac{dQ}{Q} = -RT\Delta\nu_k\frac{dP}{P} = -\frac{RT}{P}\Delta\nu_k dP$ điều đó đưa đến: $dP.\Delta\nu_k.d\xi < 0$

Giả sử dP > 0 tức ta tăng P:

$-\Delta\nu_k = 0$ và $d\mathcal{A} = 0$: không có sự chuyển dịch và sự thay đổi P không ảnh hưởng đến cân bằng.

$-\Delta\nu_k < 0$ thì $d\xi > 0$ phản ứng tiến hành theo chiều thuận (giảm áp suất).

$-\Delta\nu_k > 0$: Phản ứng tiến hành theo chiều nghịch.

c) Ảnh hưởng của sự thay đổi số mol chất phản ứng

Ở T, P không đổi, ta thay đổi số mol chất A_j một lượng dn_j (tất cả các chất khác đều giữ nguyên không thay đổi). Ở đây ta chỉ xét chất khí, bởi nếu ta bổ sung một chất rắn đã có sẵn thì độ mol phần của nó vẫn được xem không thay đổi, nên không ảnh hưởng đến sự biến đổi của hệ.

Ta luôn luôn có: $d\mathcal{A} = -RT\frac{dQ}{Q}$, với $Q = \prod_i p_i^{\nu_i}$. Thay $p_i = \frac{n_i}{n}P$, ở đây $n = \sum_i n_i$

Đưa đến: $Q = \prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i n_i^{\nu_i}.\left(\frac{P}{n}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu_k}.\prod_i n_i^{\nu_i}$, ở đây $\Delta\nu_k = \sum_i \nu_{i(k)}$

Ta tính $d\mathcal{A}$:

$d\mathcal{A} = -RT\left(\nu_j\frac{dn_j}{n_j} - \Delta\nu_k\frac{dn_j}{n}\right)$, ở đây n_j là số mol chất A_j mà ta bổ sung một lượng vô cùng nhỏ dn_j. Bằng cách làm xuất hiện tỷ lệ mol x_j của A_j ta được biểu thức chỉ điều kiện diễn biến như sau:

$$d\mathcal{A} = RT\left(\Delta\nu_k - \frac{\nu_j}{x_j}\right)\frac{dn_j}{n}$$

Đưa đến điều kiện diễn biến là: $\left(\Delta\nu_k - \frac{\nu_j}{x_j}\right)d\xi > 0$.

Ví dụ xét trường hợp đặc biệt $\Delta\nu_k = 0$, vì $x_j > 0$, buộc $\nu_j d\xi < 0$.

Nếu ta bổ sung chất tạo thành thì $\nu_j > 0$ nên $d\xi < 0$ phản ứng tiến hành theo chiều nghịch, tức chống lại việc bổ sung. Ngược lại, nếu ta bổ sung chất tham gia thì $\nu_j < 0$ nên $d\xi > 0$ phản ứng tiến hành theo chiều thuận, tức chống lại việc bổ sung.

d) Nguyên lý Le Chatelier về sự chuyển dịch cân bằng

Từ những kết quả trên, Le Chatelier đã phát biểu nguyên lý:

Sự thay đổi một trong các yếu tố cân bằng (P, T, n_i,...) sẽ làm chuyển dịch cân bằng về phía chống lại sự thay đổi đó.

3. CÂN BẰNG PHA

3.1. Quy tắc pha của Gibbs

3.1.1. Các thông số cường độ của hệ: Để mô tả một hệ, trong trường hợp tổng quát gồm nhiều pha, mỗi pha có nhiều cấu tử (chất), cần biết các thông số cường độ sau:

– Nhiệt độ (T) và áp suất (P).

– Thành phần của các cấu tử của mỗi pha: thường dùng tỷ lệ mol (độ mol phần) $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$. Giả sử hệ có φ pha, trong mỗi pha có n cấu tử. Vậy ta có φn thông số thành phần.

Như vậy, tổng số thông số cường độ cần để xác định hệ là X = φn + 2.

3.1.2. Các biểu thức liên hệ giữa các thông số cường độ

Giữa các thông số cường độ có thể có những mối liên hệ cho phép tính một thông số khi biết các thông số khác. Các liên hệ đó là:

– Biểu thức liên hệ tỷ lệ mol của các chất trong mỗi pha: $\sum_i x_i = 1$. Có φ pha, nên có φ liên hệ.

– Ta có cân bằng vật lý giữa các pha α, β, γ, ... , φ, do đó hoá thế của mỗi chất là như nhau trong tất cả các pha: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = ... = \mu_i^\varphi$. Mỗi chất có φ – 1 liên hệ, n chất có n(φ – 1) liên hệ.

– Trong hệ có k cân bằng hoá học được biểu diễn bởi k biểu thức hằng số cân bằng.

– Cuối cùng người ta cũng có thể áp đặt những điều kiện cho thí nghiệm, ví dụ nồng độ của r chất đã cho trước.

Như vậy, tổng số mối liên hệ giữa các thông số cường độ là:

$$Y = \varphi + n(\varphi - 1) + k + r$$

3.1.3. Số bậc tự do: *Số bậc tự do* (hay còn gọi là *biến độ) của hệ*, ký hiệu là v, là số thông số cường độ cần biết để có thể xác định tất cả các thông số cường độ còn lại của hệ, dựa trên các liên hệ giữa các thông số cường độ, nó bằng hiệu số của số thông số cường độ của hệ và số liên hệ có giữa các thông số đó, tức:

$$v = X - Y = (\varphi n + 2) - (\varphi + n(\varphi - 1) + k + r = n - k - r + 2 - \varphi$$

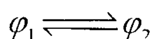
Đặt C = n – k – r, gọi C là *số cấu tử độc lập*, ta có phương trình Gibbs

$$\boxed{v = C + 2 - \varphi}$$

Nói một cách khác, *số bậc tự do của hệ* là số thông số cường độ có thể thay đổi một cách tự do mà không làm thay đổi bản chất của hệ.

3.2. Cân bằng vật lý của chất nguyên chất (hệ một cấu tử)

3.2.1. Điều kiện cân bằng: Giả sử có hai pha φ_1 và φ_2 của cùng một chất nằm cân bằng với nhau và giả thiết φ_2 hỗn loạn hơn φ_1. Ta có thể viết:



$$\varphi_1 \rightleftharpoons \varphi_2$$

Nếu μ_1 và μ_2 là hoá thế của chất trong hai pha đó, ở trên ta đã xác định: điều kiện cân bằng vật lý giữa hai pha đó là: $\mu_1 = \mu_2$.

Vì là chất nguyên chất nên hoá thế chỉ phụ thuộc T và P. Cân bằng vật lý của sự chuyển pha là đơn biến: P = P(T). Có thể chứng minh điều đó bằng cách áp dụng quy tắc pha: v = C + 2 – φ. Trong hệ này C = 1, φ = 2 nên v = 1.

Hệ hai pha của một chất nguyên chất là hệ đơn biến.

3.2.2. Các đại lượng NĐH của sự chuyển pha

a) Ẩn nhiệt mol chuyển pha

Sự chuyển pha là đẳng nhiệt đẳng áp, nên từ cân bằng trên, ta có thể viết: $\Delta H_f = \sum_i \nu_i H_{mi} = H_{m2} - H_{m1}$, ở đây H_{m1} và H_{m2} là entanpi mol của chất nguyên chất trong pha φ_1 và φ_2. Đại lượng này là dương, được gọi là *ẩn nhiệt mol chuyển pha*, ký hiệu là L_{m12}.

$$L_{m12} = H_{m2} - H_{m1}$$

b) Entropi mol chuyển pha: Ta cũng có thể viết

$\Delta S_f = \sum_i \nu_i S_{mi} = S_{m2} - S_{m1}$, ở đây S_{m1} và S_{m2} là entropi mol của chất nguyên chất trong pha φ_1 và φ_2 .

c) Biểu thức liên hệ hai đại lượng trên: Vì $\mu = \dfrac{G}{n} = G_m = H_m - TS_m$ nên điều kiện cân bằng ($\mu_1 = \mu_2$) đưa đến: $H_{m1} - TS_{m1} = H_{m2} - TS_{m2}$, ở đây T là nhiệt độ tại cân bằng chuyển pha ở áp suất nghiên cứu, ký hiệu là T_{cb}. Từ đó:

$$H_{m1} - TS_{m1} = H_{m2} - TS_{m2} \rightarrow H_{m2} - H_{m1} = T_{cb}\left(S_{m2} - S_{m1}\right) \rightarrow S_{m2} - S_{m1} = \frac{L_{m12}}{T_{cb}}$$

Vậy *entropi mol chuyển pha của một chất nguyên chất bằng thương số của ẩn nhiệt mol chuyển pha và nhiệt độ chuyển pha.*

3.2.3. Công thức Clapeyron

Ta hãy nghiên cứu cân bằng vật lý của hệ ở T, P và T+dT, P+dP. Từ điều kiện cân bằng, ta có: $\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P)$ và $\mu_1(T+dT, P+dP) = \mu_2(T+dT, P+dP)$.

Mặt khác, $\mu(T+dT, P+dP) = \mu(T,P) + d\mu$ nên $\mu_1(T,P) + d\mu_1 = \mu_2(T,P) + d\mu_2$.

Từ đó ta rút ra $d\mu_1 = d\mu_2$ (1).

Vì hoá thế μ của chất nguyên chất bằng entanpi tự do mol của nó: $\mu = \frac{G}{n} = G_m$ và $dG = VdP - SdT$, nên ta có thể viết: $d\mu = V_m dP - S_m dT$ (2), V_m và S_m là thể tích mol và entropi mol của chất nguyên chất. Áp dụng biểu thức (2) cho biểu thức (1), ta được:

$$V_{m1}dP - S_{m1}dT = V_{m2}dP - S_{m2}dT \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}}$$, vì $L_{m12} = T(S_{m2} - S_{m1})$, nên

$$\boxed{L_{m12} = T(V_{m2} - V_{m1})\frac{dP}{dT}}$$

Đó là công thức Clapeyron. Áp dụng công thức này, ta xét các trường hợp cân bằng đơn biến khác nhau:

a) Sự sôi

Khi sôi, ta có cân bằng $L \rightleftharpoons H$. Hơi cân bằng với lỏng nên áp suất hơi là áp suất hơi bão hoà, ký hiệu là P^*. Do tính đơn biến của cân bằng, ta có $P^* = P^*(T)$, điều này đúng với tất cả mọi cân bằng của chất nguyên chất.

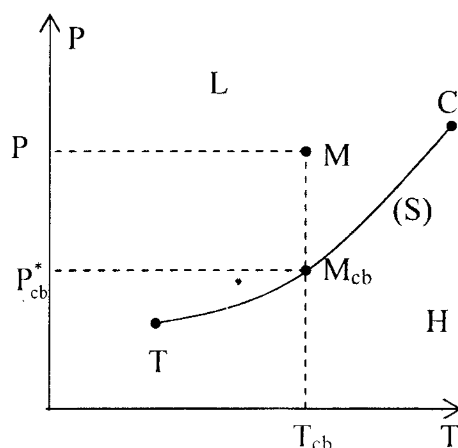
Trong công thức Clapeyron, ta có thể bỏ qua V_m lỏng bên cạnh V_m hơi với điều kiện $T \ll T_c$, T_c là nhiệt độ tới hạn, do đó ta có thể viết:

$\frac{dP^*}{dT} = \frac{L_m}{V_m T} = \frac{P^* L_m}{RT^2}$, L_m là ẩn nhiệt mol bay hơi của chất lỏng, hơi được xem là khí lý tưởng.

Nếu L_m không phụ thuộc vào nhiệt độ, biểu thức trên được dẫn đến:

$\ln\frac{P^*}{P_0} = -\frac{L_m}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$, T_0 và P_0 là một điểm đặc biệt nào đó.

Từ công thức Clapeyron, ta có thể biểu diễn đường cong sôi $P^* = P^*(T)$ (hình 7–2). Đường cong này bị giới hạn ở hai đầu:



Hình 7–2

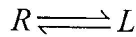
– Phía nhiệt độ thấp bởi điểm T, gọi là *điểm ba.*

– Phía nhiệt độ cao bởi điểm C, gọi là *điểm tới hạn*, trên nhiệt độ đó không còn có thể phân biệt pha lỏng và pha hơi. Trạng thái đó được gọi là *trạng thái siêu tới hạn* (STH).

Các điểm trên đường cong ứng với cân bằng đơn biến (ví dụ điểm M_{cb}). Còn các điểm ngoài đường cong trở thành nhị biến và không còn cân bằng hai pha nữa, một pha biến mất: phía trên đường cong chỉ còn pha lỏng (ví dụ điểm M) và phía dưới, chỉ còn pha hơi.

b) Sự nóng chảy

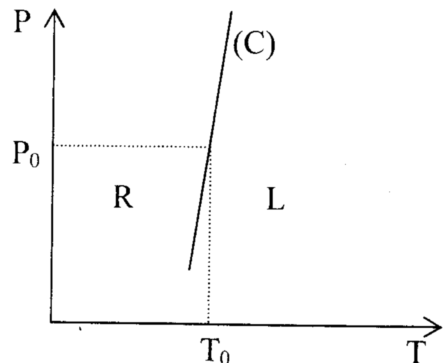
Khi nóng chảy, có cân bằng vật lý giữa hai pha rắn và lỏng:



Cân bằng vật lý này là đơn biến. Cả hai pha đều là pha ngưng tụ, nên áp suất rất ít ảnh hưởng đến cân bằng. Điều này có thể thấy rõ khi sử dụng phương trình Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{L_m}{T(V_{m(l)} - V_{m(r)})}$, L_m là ẩn nhiệt mol nóng chảy của chất nguyên chất, $V_{m(l)}$ và $V_{m(r)}$ là thể tích mol chất lỏng và chất rắn. $\Delta V_m = V_{m(l)} - V_{m(r)}$ rất bé và nói chung là dương (trừ nước có $\Delta V_m < 0$), nên $\frac{dP}{dT}$ rất lớn.

Hình 7–3 biểu diễn đường cong nóng chảy.

Một cách gần đúng, ta xem L_m và ΔV_m thay đổi ít theo T, từ đó ta suy ra: $P = P_0 + \frac{L_m}{\Delta V_m} \ln\frac{T}{T_0}$, ở đây T_0 và P_0 là điểm đặc biệt.



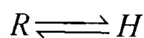
Hình 7–3

Tương tự đường cong sôi, đường cong nóng chảy chia mặt phẳng thành hai vùng tương ứng rắn và lỏng, Chỉ các điểm trên đường cong tương ứng với cân bằng đơn biến, ở đó tồn tại cả hai pha.

Các điểm ở ngoài đường cong tương ứng với trạng thái mất cân bằng: một pha phải biến mất, hệ là nhị biến. Pha bền là pha có hoá thế nhỏ hơn. Vì $\frac{\partial \mu}{\partial P} = V_m$, pha bền là pha có thể tích mol bé. Bên trái đường cong pha bền là pha rắn bên phải đường cong pha bền là pha lỏng.

c) Sự thăng hoa

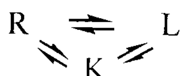
Cân bằng thăng hoa là cân bằng giữa hai pha rắn và hơi:

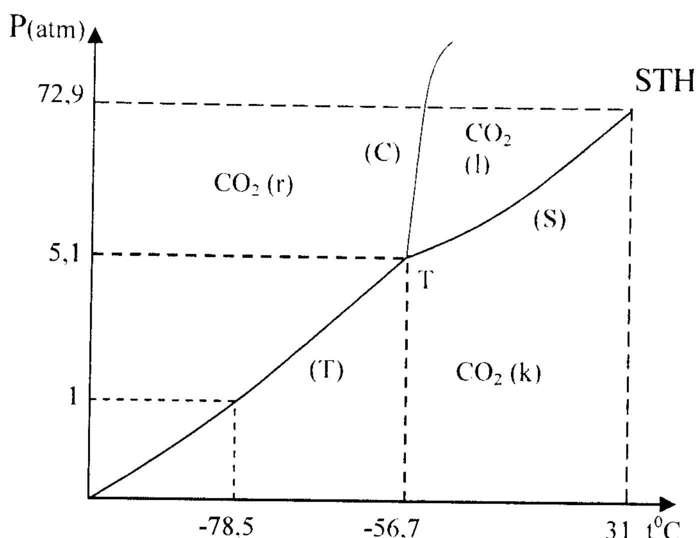


Tất nhiên sự chuyển pha rắn hơi cũng là đơn biến và đường cong thăng hoa đi từ điểm ba (T) là điểm gặp nhau của ba đường cong: sôi, nóng chảy và thăng hoa (hình 7–4). Đường cong thăng hoa có độ dốc nhỏ vì V_m của hơi là lớn so với V_m của rắn. Ta có thể viết: $\frac{dP}{dT} = \frac{PL_m}{RT^2}$, L_m là ẩn nhiệt mol thăng hoa.

d) Điểm ba

Ba đường sôi (S), nóng chảy (C) và thăng hoa (T) gặp nhau tại một điểm gọi là *điểm ba* T, ở đó tồn tại cả ba cân bằng (hình 7– 4):





Hình 7– 4

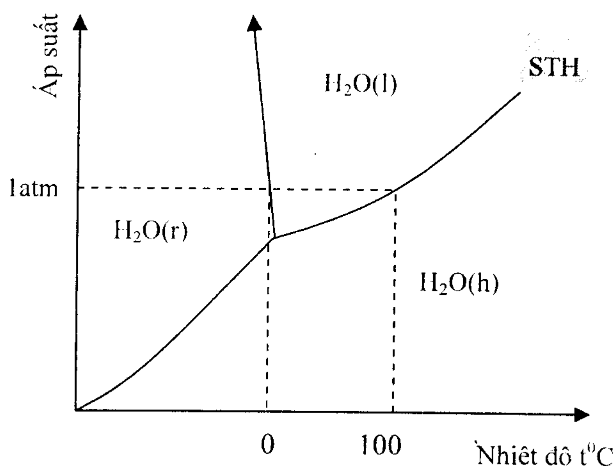
Cả ba pha cùng tồn tại nên *hệ là vô biến*, có nghĩa là toạ độ điểm ba là hoàn toàn xác định đối với mỗi chất nguyên chất.

Ví dụ: Với CO_2, điểm ba tương ứng với nhiệt độ $-56,7^0C$ và áp suất 5,1 atm; với nước nguyên chất, điểm ba tương ứng với $t^0 = 0,0098^0C$ p = 4,58 mmHg.

3.2.4. Giản đồ trạng thái của một chất nguyên chất

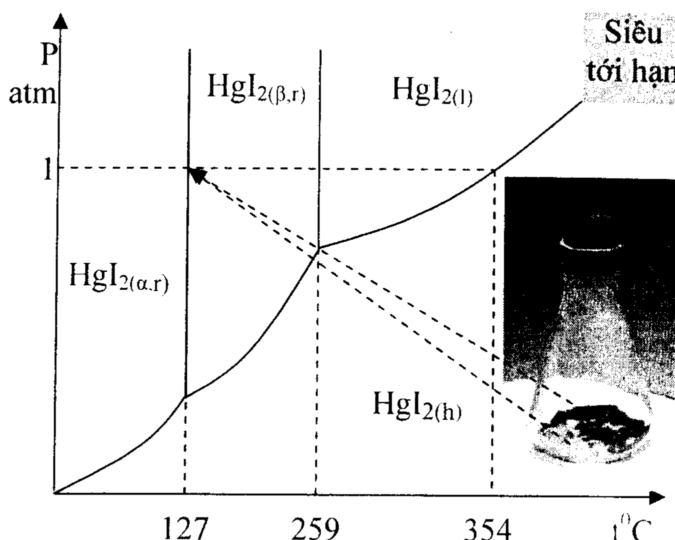
Kết hợp ba đường cong sôi, nóng chảy, thăng hoa ta được giản đồ trạng thái của một chất nguyên chất. Ví dụ giản đồ trạng thái của CO_2 (hình 7–4).

Các đường cong này chia mặt phẳng thành 4 miền R, L, K (hoặc H) và siêu tới hạn. Hình 7–5 là giản đồ trạng thái của nước nguyên chất, trên đó chỉ rõ 4 vùng: rắn, lỏng, hơi và siêu tới hạn (STH). Hai giản đồ 7–4 và 7–5 khác nhau ở chỗ $\Delta V_m = V_{m(l)} - V_{m(r)}$ của nước là âm nên áp suất hơi bão hoà ứng với cân bằng $R \rightleftharpoons L$ giảm theo nhiệt độ, còn $\Delta V_m = V_{m(l)} - V_{m(r)}$ đối với đa số chất lại dương nên áp suất hơi bão hoà ứng với cân bằng $R \rightleftharpoons L$ tăng theo nhiệt độ.



Hình 7–5

Có nhiều chất rắn tồn tại ở các dạng thù hình khác nhau. Ví dụ P trắng và P đỏ, S_α (trực thoi) và S_β (đơn tà), … Giản đồ trạng thái của các chất đó có thêm các vùng tồn tại các dạng thù hình tương ứng. Ở ranh giới các vùng đó có cân bằng biến đổi thù hình. Hình 7–6 là giản đồ trạng thái của HgI_2, trên đó chỉ rõ vùng tồn tại của $HgI_{2(\alpha)}$ (màu đỏ) và $HgI_{2(\beta)}$ (màu vàng).



Hình 7–6

CHƯƠNG 8

DUNG DỊCH

1. HỆ PHÂN TÁN

Hệ phân tán là hệ trong đó một hoặc nhiều chất phân bố đồng đều trong một chất khác dưới dạng hạt rất nhỏ. Theo quy ước, chất có lượng ít hơn gọi là *chất phân tán*. Chất có lượng nhiều hơn gọi là *môi trường phân tán*. Cả hai loại: chất phân tán và môi trường phân tán đều có thể là khí, lỏng hoặc rắn. Vì thế có rất nhiều loại hệ phân tán. Ở đây ta chỉ xét một số hệ thông thường với môi trường phân tán lỏng. Nếu môi trường phân tán là chất lỏng, tuỳ kích thước hạt phân tán, người ta chia hệ phân tán thành các loại hệ:

1.1 Hệ huyền nhũ: là loại hệ trong đó các hạt phân tán có kích thước $\Phi > 10^{-7} m$.

Nếu hạt phân tán là lỏng thì hệ được gọi là *nhũ tương*. Nếu hạt phân tán là rắn thì hệ phân tán được gọi là *huyền phù*. Hệ này có độ bền thấp, để lâu sẽ bị lắng (huyền phù), hoặc tách lớp (nhũ tương).

1.2. Hệ keo: là loại hệ có kích thước hạt phân tán $10^{-9} < \Phi < 10^{-7}(m)$. Hệ này khá bền, tồn tại khá lâu, nên cũng được gọi là *dung dịch keo*.

1.3. Dung dịch thật (hay dung dịch): chất phân tán có kích thước $\Phi < 10^{-9} m$. Trong hệ này các hạt phân tán là các phân tử, nguyên tử hoặc ion.

Chất phân tán được gọi là *chất tan*. Môi trường phân tán được gọi là *dung môi*.

2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Để đặc trưng cho độ đậm đặc của một dung dịch người ta dùng khái niệm *nồng độ dung dịch*. Nó được đo bằng lượng chất tan trong một đơn vị đo khối lượng hoặc thể tích dung môi (hoặc dung dịch). Các đơn vị đo nồng độ dung dịch thường dùng là:

2.1. Nồng độ phần trăm khối lượng, ký hiệu là % khối lượng: số gam chất tan trong 100 gam dung dịch.

2.2. Nồng độ mol, ký hiệu là M: số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

2.3. Nồng độ đương lượng, ký hiệu là N: số *đương lượng gam** chất tan trong 1 lít dung dịch.

2.4. Nồng độ molan: số mol chất tan trong 1000 gam dung môi.

2.5. Tỷ lệ mol: người ta cũng dùng tỷ lệ mol để đặc trưng cho nồng độ của dung dịch (đã được định nghĩa trong NĐH).

2.6. Nồng độ vi lượng: Trong hoá học hiện đại, do nhu cầu xác định vi lượng các chất, người ta dùng các khái niệm nồng độ cực bé như:

– ppm: một phần triệu, tức 1 mg chất tan trong 1 kg dung dịch

– ppb: một phần tỷ, tức 10^{-3} mg chất tan trong 1 kg dung dịch

– ppt: một phần nghìn tỷ, tức 1 nanogam (ng) chất tan trong 1 kg dung dịch.

Ví dụ trong bảng thông báo hàng năm về ô nhiễm nước ở California, người ta cho biết mức độ ô nhiễm là 45 ppm nitrat và 0,5 ppb CCl_4.

Chú thích: Để thuận tiện cho việc tính toán đối với các phản ứng hoá học, người ta thường dùng khái niệm *đương lượng gam* thay cho khái niệm mol, với định nghĩa: *Đương lượng gam của một chất, ký hiệu là E (viết tắt chữ equivalence) là số gam chất đó phản ứng hoàn toàn với 1 gam hydro hay 8 gam oxy hoặc một đương lượng gam một chất bất kỳ nào khác.*

Với định nghĩa đó ta có thể viết biểu thức: $E = \frac{M}{n}$, ở đây E là đương lượng gam một chất, M là khối lượng mol (hay còn gọi là phân tử gam) chất đó, còn n phụ thuộc vào phản ứng cụ thể:

– Nếu là phản ứng axit bazơ n bằng số ion H^+ (với axit) hoặc ion OH^- (với bazơ) trong một phân tử được trao đổi.

– Nếu là phản ứng trao đổi, n bằng số điện tích dương (hoặc âm) trong một phân tử được trao đổi.

– Nếu là phản ứng oxy hoá khử n bằng số electron mà một phân tử chất oxy hoá (hoặc chất khử) thu (hoặc nhường).

Tóm lại khái niệm đương lượng là một khái niệm *mềm*, nó gắn với một phản ứng cụ thể.

Với khái niệm đương lượng, ta có định luật đương lượng như sau:

Các chất tác dụng với nhau theo lượng tỷ lệ với đương lượng của chúng, nghĩa là hai chất tác dụng với nhau thì số đương lượng phản ứng là bằng nhau, nếu có phản ứng bất kỳ: $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$, thì:

$$C_{N(A)}V_A = C_{N(B)}V_B$$

ở đây $C_{N(A)}$ và $C_{N(B)}$ là nồng độ đương lượng (N) của dung dịch chất A và chất B, V_A và V_B là thể tích (đo bằng lít) của dung dịch A và B.

3. QUÁ TRÌNH HOÀ TAN

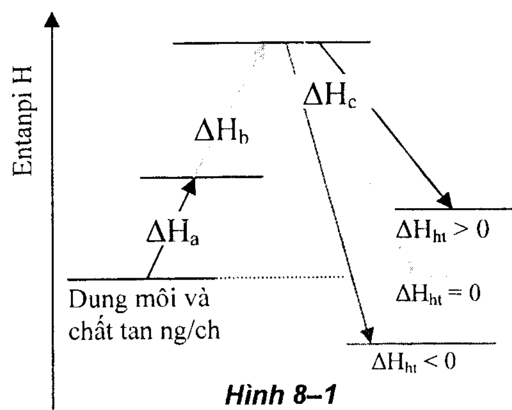
3.1. Nhiệt hoà tan

Có thể hình dung sự hoà tan gồm ba quá trình:

– Tách các phân tử chất tan ra khỏi nhau: quá trình này tiêu tốn một năng lượng là $\Delta H_a > 0$.

– Tách các phân tử dung môi ra khỏi nhau để các phân tử chất tan đi vào. Quá trình này tiêu tốn năng lượng là $\Delta H_b > 0$.

– Liên kết các phân tử chất tan và dung môi: quá trình này toả ra một năng lượng $\Delta H_c < 0$.



Hình 8–1

Cuối cùng nhiệt hoà tan là:

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c.$$

Nếu giá trị tuyệt đối của số hạng thứ ba lớn hơn tổng giá trị tuyệt đối hai số hạng đầu thì sự hoà tan là toả nhiệt, nếu ngược lại là thu nhiệt, còn nếu bằng nhau thì sự hoà tan là vô nhiệt. Điều này thấy rõ trên giản đồ entanpi tạo thành dung dịch (Hình 8–1).

3.2. Lực giữa các phân tử

Ta đã thấy nhiệt hoà tan phụ thuộc vào dấu và độ lớn của entanpi ba quá trình trong sự hoà tan. Đến lượt nó, độ lớn của entanpi ba quá trình đó lại phụ thuộc lực tương tác giữa

các phân tử cùng loại (dung môi, chất tan) và giữa các phân tử khác loại (dung môi với chất tan). Ta thấy có bốn trường hợp có thể xảy ra:

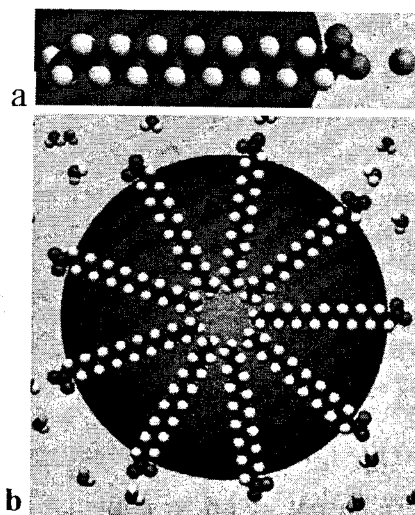
– Nếu lực tương tác giữa các phân tử dm–dm, ct–ct, dm–ct *gần như nhau* thì sự hoà tan là vô hạn. $\Delta H_{ht} = 0$ (vô nhiệt). Dung dịch được gọi là *dung dịch lý tưởng*. Ví dụ giữa các hydrocacbon lỏng hoặc hỗn hợp benzen–toluen với nhau là những dung dịch lý tưởng.

– Nếu lực tương tác giữa các phân tử khác loại *lớn hơn* lực tương tác giữa các phân tử cùng loại thì dung dịch cũng được tạo thành. Entanpi hoà tan nhỏ hơn không. Sự hoà tan là toả nhiệt. Dung dịch được gọi là *không lý tưởng*. Ví dụ của trường hợp này là dung dịch axeton $(CH_3)_2CO$ trong cloroform CH_3Cl (cả hai đều phân cực).

– Nếu lực tương tác giữa các phân tử khác loại *yếu hơn một ít* lực tương tác giữa các phân tử cùng loại thì dung dịch cũng có thể tạo thành. Entanpi hoà tan lớn hơn 0. Sự hoà tan là thu nhiệt. Dung dịch cũng là không lý tưởng. Ví dụ của trường hợp này như CS_2 (không phân cực) trong axeton (phân cực).

– Cuối cùng nếu lực tương tác giữa các phân tử khác loại *yếu hơn rất nhiều* lực tương tác giữa các phân tử cùng loại thì dung dịch không thể tạo thành. Đó là trường hợp chất không phân cực và chất phân cực mạnh như dầu hoả và nước.

Từ trên ta có thể rút ra kết luận *các chất tương tự nhau thì dễ hoà tan vào nhau*. Lợi dụng đặc tính đó, người ta sử dụng xà phòng hoặc bột giặt làm chất tẩy rửa. Trong phân tử chất tẩy rửa (hình 8–2a) có hai phần: phần phân cực (gốc $-COO^-$, $-SO_3^-$) hòa tan được trong nước, phần không phân cực (gốc R hữu cơ) hòa tan được trong dầu, mỡ, chất hữu cơ, ... Nhờ đó nó lôi kéo được các hạt dầu mỡ hoặc chất hữu cơ ra khỏi áo quần hoặc vật cần tẩy rửa (Hình 8–2b).



Hình 8–2

3.3. Cân bằng hoà tan và độ hoà tan

Sự hoà tan của hai hoặc nhiều chất vào nhau có thể *không hạn chế* hoặc *có hạn*. Nếu sự hoà tan là có hạn thì khi ta tăng lượng chất tan giữ nguyên lượng dung môi đến một lúc nào đó sẽ đạt cân bằng. Dung dịch đó gọi là *dung dịch bão hoà* và *nồng độ chất tan trong dung dịch bão hoà là độ hoà tan của chất đó trong dung môi đã cho*. Nhớ rằng cân bằng hoà tan phụ thuộc vào nhiệt độ nên độ hoà tan cũng phụ thuộc nhiệt độ, vì thế khi nói độ hoà tan bao giờ cũng kèm theo điều kiện nhiệt độ và nếu là chất khí phải thêm điều kiện áp suất.

4. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH

4.1. Dung dịch lý tưởng – Định luật Raoult 1

4.1.1. Biểu thức của định luật Raoult 1: Ta xem dung dịch như một hệ cân bằng, trong trường hợp đơn giản nhất, gồm hai cấu tử và hai pha lỏng và hơi, với giả thiết hai cấu tử có mặt trong cả hai pha. Một hệ như vậy cần 4 thông số cường độ để mô tả hệ: nhiệt độ T, áp suất P, tỷ lệ mol chất tan trong cả hai pha x_2^l, x_2^h. Vì thế hệ có số bậc tự do là:

$v = c + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2$. Hệ là nhị biến. Thường người ta nghiên cứu đẳng nhiệt hoặc đẳng áp. Đầu tiên, ta xét đẳng nhiệt, tức tìm phương trình $P = P(x_2)$ ở T không đổi và sau đó xét đẳng áp, tức tìm $T = T(x_2)$ ở P không đổi.

Điều kiện cân bằng của hệ là:

$$\mu_1^l = \mu_1^h \text{ và } \mu_2^l = \mu_2^h$$

Với mỗi hợp phần trong pha hơi, ta có: $\mu_i^h = \mu_i^{0h} + RT\ln p_i$ cho cả A_1 và A_2.

Với mỗi hợp phần trong pha lỏng, ta có: $\mu_i^l = \mu_i^{*l} + RT\ln x_i$ cho cả A_1 và A_2.

Áp dụng điều kiện cân bằng hai pha hơi và lỏng:

$\mu_i^l = \mu_i^h$, ta thu được: $\mu_i^{*l} + RT\ln x_i^l = \mu_i^{0h} + RT\ln p_i \rightarrow \mu_i^{*l} = \mu_i^{0h} + RT\ln\dfrac{p_i}{x_i^l}$ (1)

Mặt khác, áp dụng điều kiện cân bằng cho chất A_i nguyên chất, ta có:

$$\mu_i^{*l} = \mu_i^{0h} + RT\ln p_i^* \quad (2)$$

ở đây, p_i^* là áp suất hơi bão hoà của A_i nguyên chất ở nhiệt độ T. Từ (1) và (2), ta suy ra biểu thức của định luật Raoult 1:

$$\boxed{p_i = p_i^* x_i^l}$$

Áp suất riêng phần của một chất trong pha hơi nằm cân bằng với dung dịch tỷ lệ với độ mol phần của chất đó trong dung dịch.

Định luật Raoult là tiêu chuẩn thực nghiệm của dung dịch lý tưởng: *dung dịch lý tưởng tuân theo định luật Raoult với mọi tỷ lệ mol của cả A_1 và A_2.*

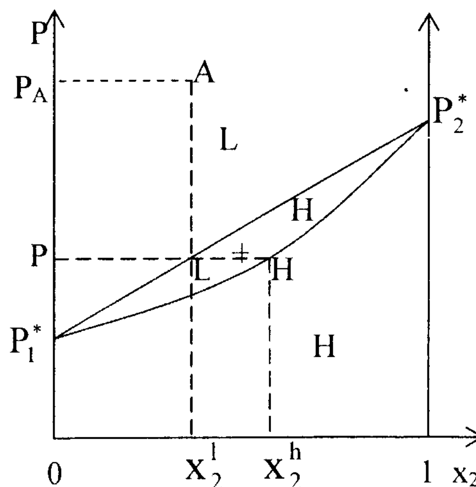
4.1.2. Đường cong đẳng nhiệt với dung dịch lý tưởng

Ở T cố định, theo định luật Raoult 1 ta có:

$p_1 = p_1^* x_1^l$ và $p_2 = p_2^* x_2^l$, ở đây p_1^* và p_2^* là áp suất hơi bão hoà của A_1 và A_2 ở chính nhiệt độ đó. Suy ra áp suất tổng pha hơi:

$$P = P_1 + P_2 = p_1^*(1 - x_2^l) + p_2^* x_2^l = p_1^* + (p_2^* - p_1^*)x_2^l$$

Áp suất tổng của pha hơi trên dung dịch tỷ lệ với độ mol phần của chất tan trong dung dịch (A_1 hoặc A_2).



Hình 8–3

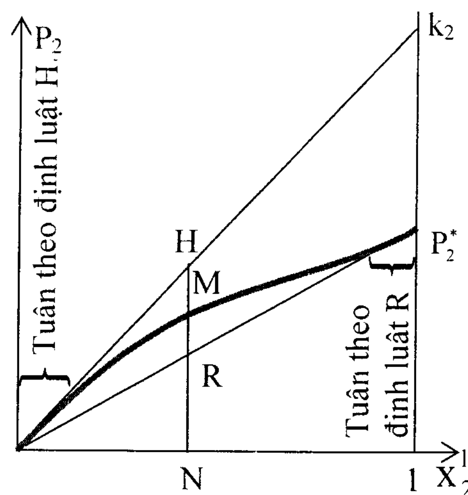
Ta có thể vẽ đường cong P phụ thuộc x_2^l và x_2^h (hình 8–3). Đường cong $P = p(x_2^l)$ được gọi là *đường cong sôi*. Đường cong $P = p(x_2^h)$ được gọi là *đường cong sương*. Các điểm trên đường cong sôi là *điểm sôi của pha lỏng*. Các điểm trên đường cong sương là *điểm sương của pha hơi*.

Giả sử có hỗn hợp lỏng thành phần x_2^l áp suất P_A (điểm A). Nếu ta giảm áp suất đến P, chất lỏng bắt đầu bay hơi với thành phần hơi x_2^h. Ta thấy trong pha hơi giàu thành phần của chất dễ bay hơi hơn trong pha lỏng cân bằng ($p_2^* > p_1^*$). Hai đường cong này chia mặt phẳng làm ba vùng: phía trên đường cong sôi chỉ có pha lỏng, phía dưới đường cong sương chỉ có pha hơi, vùng giữa hai đường cong cả hai pha cùng tồn tại cân bằng.

4.2. Dung dịch không lý tưởng – Định luật Henry

4.2.1. Đường cong đẳng nhiệt của dung dịch không lý tưởng

Hình 8–4 là đường cong đẳng nhiệt thu được đối với hệ bậc hai nước – etanol. Theo định luật Raoult, ta phải có: $P_2 = P_2^* x_2^l$, thực tế ta thấy $P_2 > P_2^* x_2^l$. Ta nói có *sự lệch dương* so với định luật Raoult, có nghĩa là áp suất riêng phần của etanol đo được cao hơn áp suất tính theo định luật R., tức dung dịch không lý tưởng. Etanol có khuynh hướng chuyển vào pha khí mạnh hơn. Lý do là tương tác 1–2 yếu hơn tương tác 1–1 và 2–2.



Hình 8–4

Ngược lại, người ta cũng quan sát được những hệ có *sự lệch âm* so với định luật R., thể hiện khuynh hướng chuyển sang pha khí yếu hơn do tương tác 1–2 mạnh hơn tương tác 1–1 và 2–2.

4.2.2. Tính chất tiệm cận của dung dịch không lý tưởng

Nếu $x_2^l \to 1$, ta thấy $P_2 \to P_2^*$ (đoạn cuối đường cong đẳng nhiệt). Trong điều kiện đó dung dịch được xem gần như A_2 nguyên chất nên là dung dịch lý tưởng, tức tuân theo định luật R: $P_2 = P_2^* x_2^l$. Đoạn thẳng tương ứng được gọi là *đoạn thẳng Raoult* và đường cong đẳng nhiệt $P_2 = P_2(x_2^l)$ trong hình 8–4 có *tính chất tiệm cận.*

4.2.3. Biểu thức của định luật Henry: Khi $x_2^l \to 0$ (đoạn đầu đường cong đẳng nhiệt), A_2 đóng vai trò chất tan, A_1 là dung môi. Đường biểu diễn P_2 trùng với đường $P_2 = k_2 x_2^l$. Đó là biểu thức của *định luật Henry* và k_2 là *hệ số Henry*. Hằng số k_2 khác P_2^*. Nếu $k_2 > P_2^*$ ta có sự lệch dương, ngược lại, nếu $k_2 < P_2^*$ ta có sự lệch âm. Điều đó được giải thích như sau: vì dung dịch rất loãng, tất cả các phân tử A_2 bị bao bọc bởi các phân tử A_1. Do tương tác 1–2 yếu, các phân tử thiểu số này chuyển dễ dàng sang pha khí nên có sự lệch dương. Có thể giải thích một cách tương tự đối với sự lệch âm.

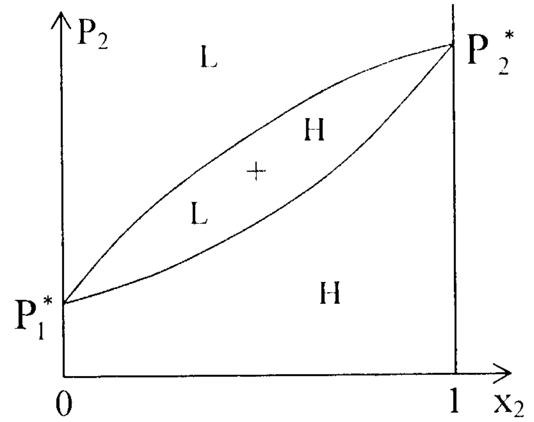
Ta có thể rút ra kết luận: *Trong hệ bậc hai của dung dịch không lý tưởng, nếu một hợp phần tuân theo định luật Raoult thì hợp phần kia tuân theo định luật Henry và ngược lại.*

4.3. Giản đồ trạng thái hệ bậc hai lỏng – hơi

Từ các nghiên cứu thực nghiệm đẳng nhiệt hoặc đẳng áp như đã trình bày với các hệ khác nhau, người ta thu được ba dạng giản đồ. Các giản đồ này được gọi là *giản đồ trạng thái hệ bậc hai lỏng – hơi:*

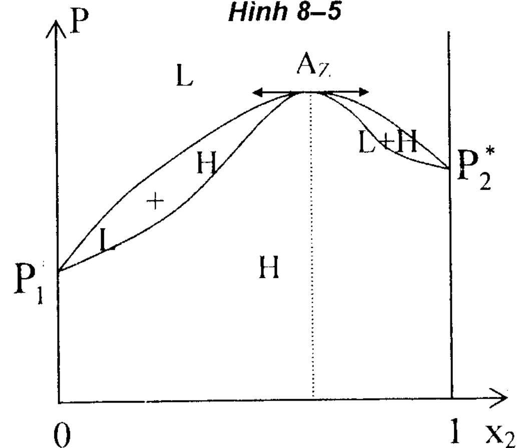
a) Trường hợp đẳng nhiệt: ba dạng giản đồ đó là

+ Hình thoi đơn giản: trong trường hợp này dung dịch không lệch nhiều so với dung dịch lý tưởng, tức tương tác giữa các phân tử 1–2 gần giống tương tác 1–1 và tương tác 2–2 (hình 8–5).



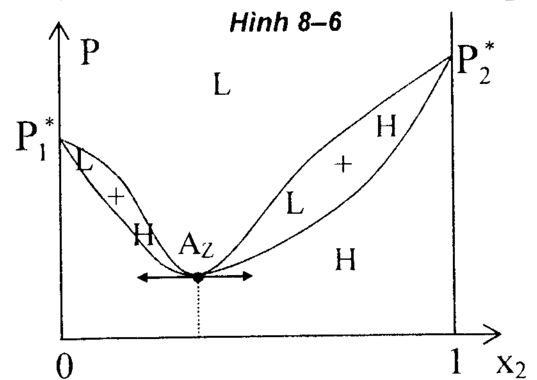
Hình 8–5

+ Đẳng phí dương: trường hợp này có sự chênh lệch nhiều với dung dịch lý tưởng, do tương tác 1–2 yếu hơn so với tương tác 1–1 và 2–2. Ở đây có cực đại của đường cong sôi và đường cong sương. Hỗn hợp ứng với điểm cực đại đó được gọi là *hỗn hợp đẳng phí dương*, ở đó thành phần các chất trong hai pha giống nhau (Hình 8–6).



Hình 8–6

+ Đẳng phí âm: trong trường hợp này hệ cũng có sự chênh lệch lớn với dung dịch lý tưởng nhưng lại có cực tiểu. Hỗn hợp ứng với cực tiểu được gọi là *hỗn hợp đẳng phí âm* (Hình 8–7).



Hình 8–7

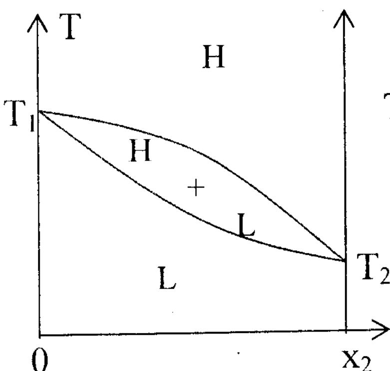
b) Trường hợp đẳng áp: ta cũng có ba dạng tương tự như trong trường hợp đẳng nhiệt, nhưng có sự đảo ngược của các vùng lỏng và hơi so với trường hợp đẳng nhiệt.

+ Hình thoi đơn giản: là trường hợp ít sai lệch với dung dịch lý tưởng. T_1 và T_2 là nhiệt độ sôi của A_1 và A_2 nguyên chất (Hình 8–8).

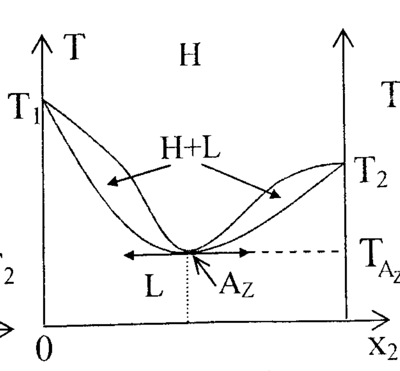
+ Có cực tiểu (Hình 8–9): Do sai lệch dương với dung dịch lý tưởng. Tối thiểu tương ứng với *đẳng phí.*

+ Sai lệch âm so với dung dịch lý tưởng đưa đến cực đại ứng với hỗn hợp đẳng phí (Hình 8–10).

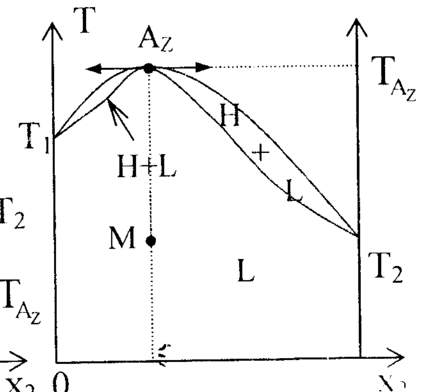
Các lý thuyết này được dùng làm cơ sở cho ứng dụng thực tiễn trong phương pháp chưng cất phân đoạn (ví dụ trong các tháp chưng cất dầu mỏ,



Hình 8–8



Hình 8–9



Hình 8–10

chưng cất rượu,...). Thí dụ về việc sử dụng các giản đồ này sẽ cho trong phần bài tập.

4.4. Áp dụng định luật Raoult 1 cho dung dịch chất tan không bay hơi

Giả sử chất tan là A_2 không bay hơi, A_1 là dung môi bay hơi. Giả thiết dung dịch rất loãng. Khi đó dung dịch là lý tưởng, tức tuân theo định luật Raoult:

$p_1 = p_1^* x_1^l = p_1^*(1 - x_2^l) = p_1^* - p_1^* x_2^l \rightarrow p_1^* - p_1 = \Delta p = p_1^* x_2^l$, tức:

$$\boxed{\frac{\Delta p}{p_1^*} = x_2^l}$$

Độ giảm áp suất hơi bão hoà của dung môi trên dung dịch chất tan không bay hơi tỷ lệ với độ mol phần của chất tan trong dung dịch.

4.5. Định luật Raoult 2

4.5.1. Độ tăng điểm sôi

Giả sử ở P = const, dung môi nguyên chất A_1 nằm cân bằng với hơi của nó $T = T_0$, T_0 là nhiệt độ sôi và P^* là áp suất hơi bão hòa của A_1 nguyên chất. Bổ sung một lượng nhỏ chất tan không bay hơi A_2. Ta có cân bằng: $A_1^l \rightleftharpoons A_1^h$. Do đó hằng số cân bằng là:

$$K_p = \frac{p_1}{p^* x_1^l}$$

pha lỏng là lý tưởng với dung môi A_1, còn pha hơi $P = p_2 + p_1 = p_1$ (vì chất tan A_2 không bay hơi, nên $p_2 = 0$).

Nếu L_{m1} là ẩn nhiệt mol bay hơi của dung môi, áp dụng đẳng áp Van't Hoff ta có:

$\int d\ln K_p = \int \frac{\Delta H_f}{RT^2} dT \rightarrow \ln K = \frac{L_{m1}}{RT} + C$, hằng số C được xác định theo A_1 nguyên chất: $\ln\frac{p_1}{p^*} = \frac{L_{m_1}}{RT} + C$ đưa đến $\ln x_1^l = \frac{L_{m_1}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$, T_o: là nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất, T là nhiệt độ sôi của dung dịch.

Vì dung dịch loãng nên $\ln x_1^l \approx -x_2^l$. Cuối cùng: $\boxed{\Delta T = T - T_0 = \frac{RT_0 T}{L_{m1}} x_2^l \approx \frac{RT_0^2}{L_{m1}} x_2^l}$

Độ tăng điểm sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất tỷ lệ với độ mol phần của chất tan, hằng số $\frac{RT_o^2}{L_{m1}}$ *chỉ phụ thuộc vào dung môi.*

Trong thực tế, người ta dùng công thức thực nghiệm:

$\Delta T_s = k_s C_m$, C_m là nồng độ molan, k_s là hằng số nghiệm sôi.

Kết hợp hai biểu thức nghiệm sôi ta có thể tính được k_S:

$k_s = \dfrac{M_1 R T_0^2}{1000 L_{m1}}$ ví dụ k_S của nước: $k_s = \dfrac{M_1 R T_0^2}{1000 L_{m1}} = \dfrac{18.8,314.(373)^2}{1000.49600} \approx 0,52$

4.5.2. Độ hạ điểm đông

Để xác định nhiệt độ đông của dung dịch, ta nghiên cứu phương trình biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ đông của dung dịch vào nồng độ dung dịch ở áp suất không đổi: $T = f(x_2)$.

Giả sử hệ ở trạng thái cân bằng gồm pha rắn là dung môi nguyên chất (A_1) với nhiệt độ nóng chảy T_1 và dung dịch với độ mol phần x_2^l (của chất tan A_2) và x_1^l (của dung môi A_1). Ta có:

Với cân bằng giữa A_1^r và A_1^l: $\mu_1^* = \mu_1^l$. Nhưng $\mu_1^* = \mu_1^{0(r)}$ vì $x_1^r = 1$.

Với dung dịch ta có: $\mu_1^l = \mu_1^{0(l)} + RT\ln x_1^l$. Từ đó:

$\mu_1^{0(l)} + RT\ln x_1^l = \mu_1^{0(r)} \rightarrow \dfrac{\mu_1^{0(l)} - \mu_1^{0(r)}}{T} = -R\ln x_1^l$. Vi phân hai vế của biểu thức đó ta được:

$$d\left(\frac{\mu_1^{0(l)} - \mu_1^{0(r)}}{T}\right) = \frac{H_1^{0(l)} - H_1^{0(r)}}{T^2}dT \quad \text{(bởi } \frac{d}{dT}\left(\frac{\mu^0}{T}\right) = -\frac{H^0}{T^2}\text{)}$$

Ta thấy $H_1^{0(l)} - H_1^{0(r)} = L_{m1}$, L_{m1} là ẩn nhiệt nóng chảy của A_1. Nếu xem L_{m1} không đổi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu, lấy tích phân (từ T_1 đến T) biểu thức: $d\ln x_1^l = \dfrac{L_{m1}}{RT^2}dT$, ta được: $\ln x_1^l = \dfrac{L_{m1}}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T}\right)$.

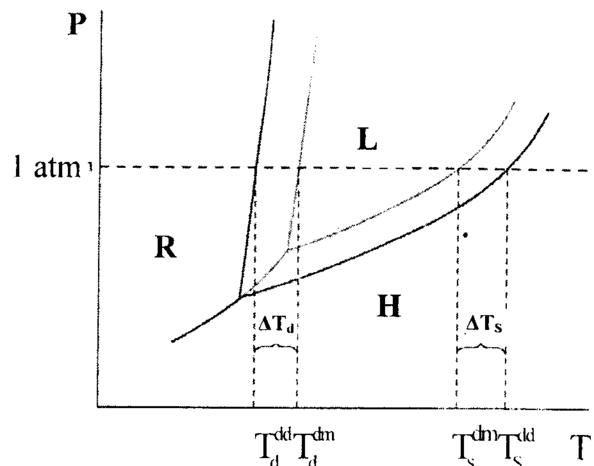
Vì dung dịch là loãng nên $\ln x_1^l = \ln(1 - x_2^l) \approx -x_2^l$ biểu thức trên đưa đến $-x_2^l = \dfrac{L_{m1}}{RTT_1}(T - T_1) \approx \dfrac{L_{m1}}{RT_1^2}(T - T_1)$. Từ đó, ta thu được biểu thức:

$$\Delta T = T_1 - T = \frac{RT_1^2}{L_{m1}}x_2^l.$$

Cũng từ biểu thức thực nghiệm $\Delta T_d = k_d C_m$, C_m là nồng độ molan k_d là hằng số nghiệm đông, ta rút ra k_d:

$k_d = \dfrac{M_1 R T_1^2}{1000 L_{m1}}$ ở đây L_{m1} là ẩn nhiệt nóng chảy của dung môi. Ví dụ tính k_d của nước:

$$k_d = \frac{M_1 R T_1^2}{1000 L_{m1}} = \frac{18.8.314.(273)^2}{1000.6025} \approx 1,86$$

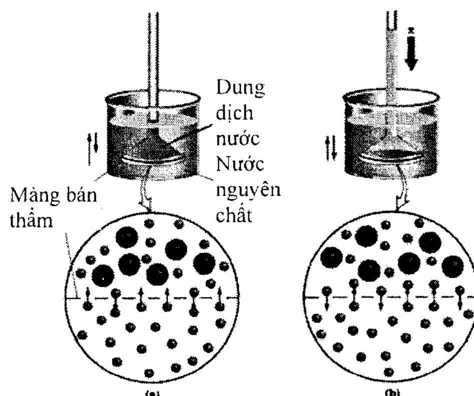


Hình 8–11

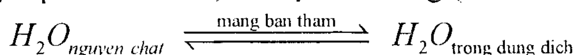
Tất cả những đại lượng được xác định bởi định luật Raoult đều thể hiện rõ ràng trên giản đồ trạng thái của dung môi nguyên chất và dung dịch (Hình 8-11).

4.5. Áp suất thẩm thấu

4.3.1. Định nghĩa: Khi một dung dịch tiếp xúc với nước nguyên chất qua màng bán thấm, ta thấy các phân tử nước từ phía nước nguyên chất đi qua màng bán thấm sang phía dung dịch nhiều hơn phía ngược lại (Hình 8-12a). *Màng bán thấm là tấm vật liệu có tính chất hoá học thích hợp và có kích thước lỗ đủ nhỏ để chỉ cho các phân tử nước đi qua từ hai phía mà không cho các phân tử chất tan đi qua.* Nếu ta đặt lên dung dịch một áp suất tăng dần, ta thấy luồng các phân tử nước đi từ nước nguyên chất sang dung dịch qua màng bán thấm giảm dần, đến một áp suất nào đó, thì đạt cân bằng (hình 8-12b)



Hình 8–12



$$H_2O_{nguyen\ chat} \xrightleftharpoons{\text{mang ban tham}} H_2O_{\text{trong dung dich}}$$

Áp suất đặt lên dung dịch để tạo được trạng thái cân bằng của sự di chuyển các phân tử nước từ nước nguyên chất sang dung dịch và ngược lại qua màng bán thấm, được gọi là áp suất thẩm thấu của dung dịch đó.

Có thể đo áp suất thẩm thấu bằng chênh lệch cột dung dịch và mặt nước ở hình 8–12b.

4.6.2. Biểu thức của áp suất thẩm thấu: Người ta đã xác định được biểu thức của áp suất thẩm thấu một dung dịch tương tự phương trình trạng thái khí lý tưởng (chỉ với dung dịch loãng):

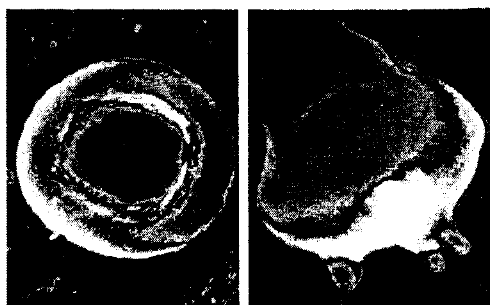
$$\boxed{\pi = \frac{n}{V}RT = C_M RT}$$

π : áp suất thẩm thấu (đo bằng atm) C_M: nồng độ mol của dung dịch ($mol.L^{-1}$)

R = 0,082 $L.atm.mol^{-1}K^{-1}$ T: nhiệt độ tuyệt đối.

4.6.3. Ứng dụng của hiện tượng thẩm thấu: Hiện tượng thẩm thấu xảy ra thường xuyên trong các cơ thể sống (động thực vật). Ví dụ dưới tác dụng của áp suất thẩm thấu, hồng huyết cầu có hình dáng khác nhau do nồng độ huyết thanh khác nhau (hình 8–13).

Trong công nghiệp người ta ứng dụng hiện tượng này để làm sạch nước sinh hoạt, điều chế nước uống từ nước biển, làm sạch nước thải trước khi thải ra môi trường,... bằng cách sử dụng thiết bị *thẩm thấu ngược (reverse osmosis)*. Nguyên lý của thiết bị là đặt một áp suất lớn hơn áp suất thẩm thấu lên phần nước cần làm sạch để nước đi qua màng bán thấm, còn tạp chất thì bị giữ lại.



Hình 8–13

CHƯƠNG 9

DUNG DỊCH ĐIỆN LY

1. HIỆN TƯỢNG ĐIỆN LY

1.1.Tính dẫn điện của nước và dung dịch nước

Nước nguyên chất dẫn điện rất kém. Nếu đặt hai bản điện cực trơ (platin chẳng hạn) vào cốc nước nguyên chất và nối hai điện cực đó với một nguồn điện một chiều, người ta phải dùng một thiết bị đo rất nhạy (microamperemeter) mới có thể phát hiện được dòng điện rất yếu đi qua nước. Nhưng nếu ta bổ sung một lượng nhỏ muối ăn vào nước, lập tức dòng điện đi qua dung dịch tăng lên rõ rệt. Dung dịch nước của muối ăn dẫn điện rất tốt. Đó là *dung dịch điện ly*. Chất tan trong dung dịch đó gọi là *chất điện ly*. Dung dịch này dẫn điện được là vì muối hoà tan đã phân ly thành *các ion chuyển động tự do*.

Vậy, *dung dịch điện ly là dung dịch trong đó chất tan phân ly thành ion.*

Người ta phân biệt chất điện ly thành hai loại:

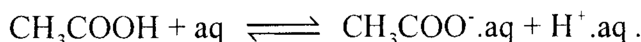
– Chất điện ly mạnh: là những chất khi tan trong nước điện ly hoàn toàn thành ion. Ví dụ:



$$NaCl + aq \rightarrow Na^{+}.aq + Cl^{-}.aq\ .$$

Các chất điện ly mạnh gồm các axit mạnh, các bazơ mạnh và hầu hết các muối tan được trong nước.

– Chất điện ly yếu: là những chất khi tan trong nước điện ly không hoàn toàn. Đa số các phân tử không phân ly nằm cân bằng với các ion. Ví dụ:



$$CH_3COOH + aq \rightleftharpoons CH_3COO^{-}.aq + H^{+}.aq\ .$$

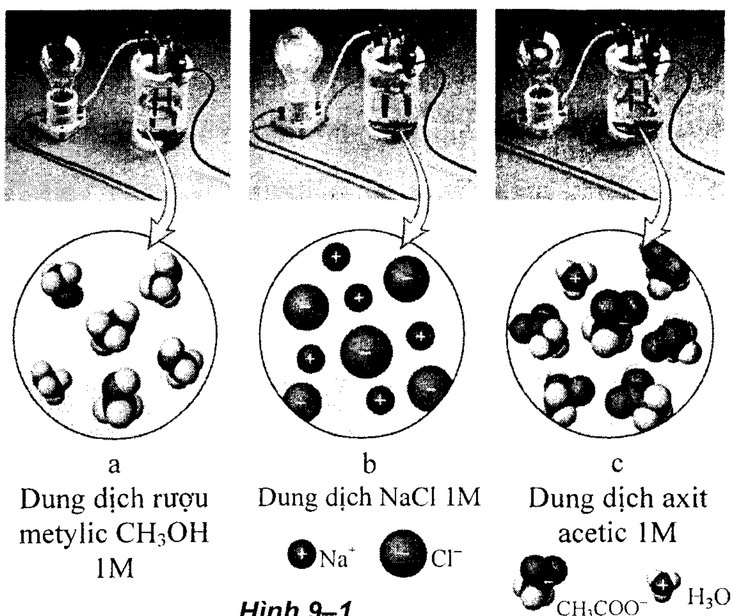
Các chất điện ly yếu gồm các axit yếu, các bazơ yếu, và một số rất ít các muối tan được.

Trên hình 9–1 trình bày ba thí nghiệm về độ dẫn điện của 3 loại dung dịch khác nhau:

(a) Dung dịch chất không điện ly CH_3OH gần như không dẫn điện.

(b) Dung dịch chất điện ly mạnh NaCl dẫn điện tốt.

(c) Dung dịch chất điện ly yếu hầu hết ở dạng phân tử, chỉ có rất ít ion nên dẫn điện kém.

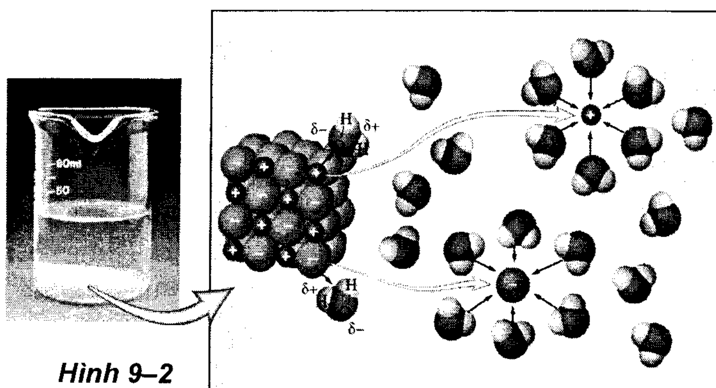


Hình 9–1

1.2. Thuyết điện ly

Khi nghiên cứu dung dịch điện ly, các nhà bác học đã đưa ra lý thuyết cho rằng quá trình điện ly gồm hai quá trình vật lý và hoá học song song tiến hành (xem hình 9–2 dưới đây):

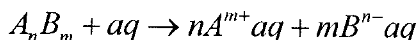
– Về mặt vật lý: khi cho một tinh thể muối vào nước, các phân tử nước phân cực mạnh (moment lưỡng cực của nước là $\mu_{H_2O} = 1,8D$) hút các ion trên bề mặt tinh thể. Đồng thời dưới ảnh hưởng của nước, lực hút tĩnh điện giữa các ion ngược dấu bị giảm đi khoảng 80 lần, do nước là dung môi có hằng số điện môi lớn ($\varepsilon_{H_2O} = 80$). Các phân tử nước lại luôn luôn chuyển động nhiệt, vì thế chúng lôi kéo các ion vào môi trường nước. Quá trình này tiêu tốn một năng lượng được xem như năng lượng phá vỡ liên kết trong tinh thể chất rắn đem hoà tan ΔH_1.



Hình 9–2

– Về mặt hoá học: khi hoà tan, luôn luôn xảy ra quá trình hydrat hoá, tức tương tác hoá học giữa các ion và các phân tử nước tạo ra các ion hydrat hoá, ký hiệu là $X^{m+}.aq$ và $X^{n-}.aq$. Quá trình này giải phóng một năng lượng tương tác hoá học ΔH_2.

Phương trình hoà tan được viết:



$$A_nB_m + aq \rightarrow nA^{m+}aq + mB^{n-}aq$$

Nếu $|\Delta H_2| > |\Delta H_1|$ quá trình hoà tan là toả nhiệt. Ví dụ sự hoà tan của axit sulfuric H_2SO_4.

Nếu $|\Delta H_2| < |\Delta H_1|$ quá trình hoà tan là thu nhiệt. Ví dụ sự hoà tan của NaCl.

1.3. Độ dẫn điện của dung dịch điện ly

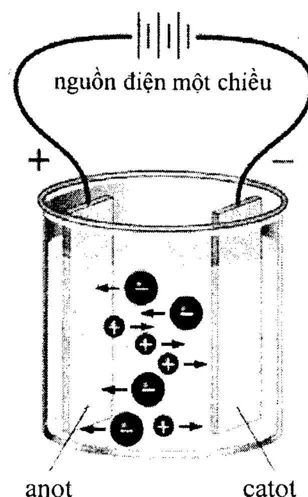
Sự dẫn điện của dung dịch điện ly có *bản chất ion*. Người ta gọi nó là *vật dẫn loại hai*, khác với kim loại, là *vật dẫn loại một*, có *bản chất điện tử*.

Ta sẽ xét kỹ hơn về độ dẫn điện của dung dịch điện ly:

Giả sử ta có dung dịch nước của NaCl nằm giữa hai bản cực có điện trường đều $\vec{E}$ (hình 9–3). Các ion sẽ chuyển động song song với chiều điện trường với vận tốc:

$\vec{v}_+ = \mu_+ \vec{E}$ đối với ion Na^+.

$\vec{v}_- = -\mu_- \vec{E}$ đối với ion Cl^-.



Hình 9–3

μ_+ và μ_- là *độ linh động* của cation và anion.

Ta có thể áp dụng định luật Ôm cho dung dịch ion: U = I R với $R = \rho\frac{\ell}{S}$, R là điện trở của dung dịch có độ dài ℓ và tiết diện S, ρ là điện trở suất của dung dịch điện ly.

Người ta cũng định nghĩa độ dẫn điện $G = \frac{1}{R}$, và suất dẫn điện $\gamma = \frac{1}{\rho}$, và ta có thể viết:

$G = \frac{S}{\ell}\gamma = k\gamma$, $k = \frac{S}{\ell}$ là *yếu tố hình học đặc trưng của điện cực.*

Trong thực nghiệm, người ta đo G bằng máy đo độ dẫn điện và từ đó suy ra γ của dung dịch điện ly.

Suất dẫn điện ion có tính cộng tính: $\gamma = \sum_i \gamma_i$, trong đó γ_i là suất dẫn điện của ion i. Ta thừa nhận đối với tất cả các ion $\gamma_i = \lambda_i C_i |Z_i|$ với λ_i là độ dẫn điện mol của ion i với định nghĩa: $\lambda_i = F\mu_i$, F = 96500 $Cmol^{-1}$ (Thực ra λ_i là độ dẫn điện tương ứng với một mol e nên còn gọi là độ dẫn điện đương lượng).

C_i là nồng độ mol/thể tích của dung dịch. Z_i là chỉ số điện tích của ion.

Công thức tính suất dẫn điện cuối cùng là:

$$\boxed{\gamma = \sum_i |z_i| C_i \lambda_i}$$

Trong hệ đơn vị quốc tế γ_i được biểu diễn bằng $\Omega^{-1}m^{-1}$, còn nồng độ C bằng $mol.m^{-3}$ (cần chú ý khi tính toán), do đó độ dẫn điện mol được biểu diễn bằng $\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$ hoặc Sm^2mol^{-1}. S (Siemens) là đơn vị độ dẫn điện ($1S = 1\Omega^{-1}$).

Độ dẫn điện mol phụ thuộc vào độ linh động μ_i của ion tương ứng, vào nhiệt độ và vào nồng độ. Ảnh hưởng của nồng độ là yếu đối với các dung dịch loãng. Do đó người ta xác định độ dẫn điện mol λ_i ngoại suy ở $c_i \to 0$. Xuất phát từ λ_i có thể tính được độ linh động của ion μ_i.

Phương pháp đo độ dẫn điện của dung dịch được sử dụng phổ biến để xác định nhiều tính chất của các chất điên ly như xác định hằng số cân bằng điện ly, xác định nồng độ ion, ...

2. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY MẠNH

2.1. Tính bất thường của dung dịch điện ly

Khi áp dụng các định luật của Raoult cho dung dịch điện ly, người ta thấy các giá trị tính được về độ giảm áp suất hơi bão hoà (Δp), độ tăng điểm sôi (ΔT_s), độ hạ điểm đông (ΔT_d), áp suất thẩm thấu (Π),... đều khác các giá trị thực nghiệm đo được ($\Delta p'$, $\Delta T'_{s,d}$, Π',...) một hệ số i, tức:

$$\frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta T'_s}{\Delta T_s} = \frac{\Delta T'_d}{\Delta T_d} = \frac{\Pi'}{\Pi} = i$$

i được gọi là hệ số Van't Hoff.

Người ta giải thích tính bất thường đó của dung dịch điện ly bằng cách áp dụng thuyết điện ly, thuyết này cho rằng, các phân tử chất điện ly tan và phân ly thành các ion, nên làm tăng số hạt trong dung dịch điện ly. Vì thế có thể xem hệ số i chính là số lần tăng số hạt có thực trong dung dịch điện ly (Σ') so với số phân tử hoà tan (Σ), tức là: $i = \dfrac{\Sigma'}{\Sigma}$.

2.2. Độ điện ly biểu kiến của dung dịch chất điện ly mạnh

Về nguyên tắc, chất điện ly mạnh điện ly hoàn toàn, nên độ điện ly α của nó phải bằng 1, tức các giá trị i phải là các số nguyên. Nhưng thực tế đo được bằng thực nghiệm α lại nhỏ hơn 1 và các giá trị i đo được lại không phải là những số nguyên. Điều đó được giải thích bởi tương tác tĩnh điện giữa các ion, làm ảnh hưởng đến các tính chất vật lý của nó và biểu hiện ra như là có một phần không điện ly. Dung dịch càng đậm đặc giá trị α đo được càng xa 1. Người ta gọi giá trị α đó là *độ điện ly biểu kiến* của dung dịch chất điện ly mạnh. Ta có thể tìm thấy mối liên hệ giữa α và i với giả thiết một phân tử chất điện ly cho q ion, dung dịch có n mol chất tan:

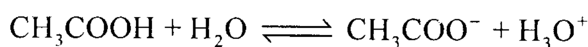
$$i = \frac{\Sigma'}{\Sigma} = \frac{nN(1-\alpha) + nN\alpha q}{nN} \rightarrow \alpha = \frac{i-1}{q-1}$$

Do tương tác giữa các ion nên mọi định luật có liên quan đến nồng độ (C) đều phải được thay nồng độ bằng nồng độ biểu kiến, gọi là *hoạt độ*, ký hiệu là a với liên hệ: $a = f.C$, $0 < f < 1$ gọi là hệ số hoạt độ, với điều kiện $\lim_{C \to 0} f = 1$, tức là dung dịch loãng thì $a \approx c$.

3. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY YẾU

3.1. Hằng số cân bằng của chất điện ly yếu

Trong dung dịch chất điện ly yếu có cân bằng điện ly. Ví dụ:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

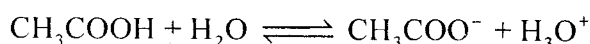
Nên ta có thể viết hằng số cân bằng: $K = \dfrac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

Hằng số cân bằng điện ly chỉ phụ thuộc nhiệt độ và bản chất của chất điện ly, nên nó là một đại lượng đặc trưng cho một chất điện ly yếu.

3.2. Độ điện ly

Giả sử có dung dịch CH_3COOH nồng độ C (mol/lit).

Độ điện ly α được tính bằng tỷ số số phân tử (số mol) điện ly trên số phân tử (số mol) hoà tan. Theo đó liên hệ giữa K và α được xác định như sau:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

ở trạng thái cân bằng: $C(1-\alpha)$ $\quad$ $C\alpha$ $\quad$ $C\alpha$

Vì thế $K=\dfrac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)}=\dfrac{c\alpha^2}{1-\alpha}$. Nếu chất điện ly rất yếu có thể xem $1-\alpha \approx 1$. Khi đó: $\alpha=\sqrt{\dfrac{K}{C}}$

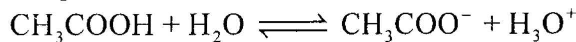
Đó là biểu thức của định luật pha loãng Ostwald.: *Khi nồng độ của dung dịch chất điện ly yếu tiến đến không, độ điện ly tăng đến giá trị giới hạn $\alpha_e \approx 1$.*

4. DUNG DỊCH AXIT–BAZƠ

4.1. Định nghĩa axit, bazơ

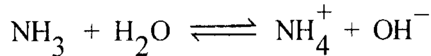
4.1.1. Thuyết Bronsted–Lowry

Năm 1923 Bronsted (Đan Mạch) và Lowry (Anh) đã đồng thời và độc lập với nhau đưa ra thuyết axit–bazơ, theo đó *axit là chất có khả năng cho proton (H^+), bazơ là chất có khả năng nhận proton (H^+).* Ta suy ra, một axit sau khi cho proton là một bazơ và ngược lại, một bazơ sau khi nhận proton là một axit. Ví dụ



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Axit bazơ bazơ axit



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

bazơ axit axit bazơ

Như vậy, một axit có một bazơ liên hợp và một bazơ có một axit liên hợp, người ta gọi chúng là những cặp axit–bazơ liên hợp, tương tự như trong phản ứng oxy hoá khử, có các cặp oxy hoá khử.

Một axit có hằng số K_a đặc trưng, ví dụ axit axetic: $K_a=\dfrac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

Bazơ liên hợp với nó lại có K_b đặc trưng của bazơ: $K_b=\dfrac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$

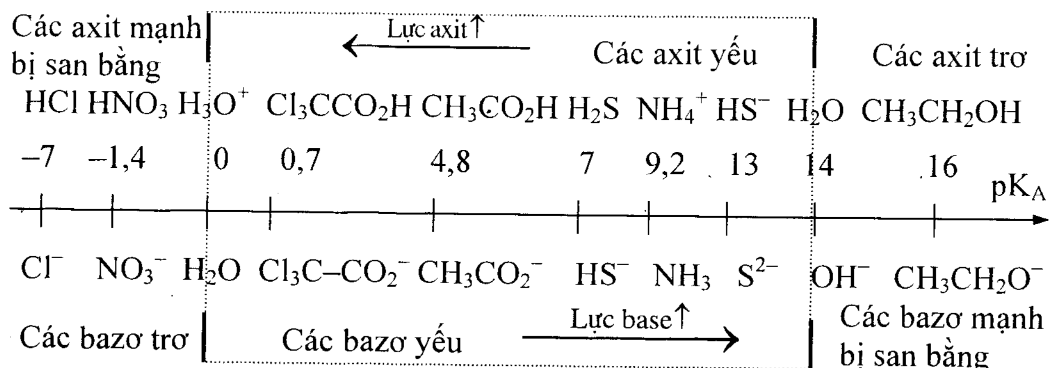
Mối liên hệ giữa K_a và K_b của axit và bazơ liên hợp tìm được bằng cách nhân hai hằng số đó với nhau ta được: $K_a.K_b = 10^{-14}$, tức $pK_a + pK_b = 14$. Hằng số điện ly K_a là một đại lượng đặc trưng cho độ mạnh của một axit. Tương tự, hằng số K_b đặc trưng cho độ mạnh một bazơ.

Phản ứng axit–bazơ là phản ứng trao đổi proton, tương tự phản ứng oxy hoá khử là phản ứng trao đổi electron.

4.1.2. Sự san bằng axit, bazơ bởi dung môi – Thước đo axit, bazơ

Các axit mạnh hơn nước (có $pK_a < 0$) khi hoà tan trong nước, bị nước chiếm hết H^+ nên tồn tại hoàn toàn dạng ion H_3O^+ tự do (ví dụ HCl, HNO_3,...). Người ta nói có *sự san bằng các axit mạnh bởi nước.* Tương tự, các bazơ mạnh hơn nước chỉ tồn tại trong nước dưới dạng ion OH^-. Có sự san bằng lực bazơ trong nước. Muốn phân biệt độ mạnh các axit hoặc bazơ đó phải dùng dung môi không nước. Các axit có $pK_a > 14$ đều là những axit trơ trong môi trường nước. Các bazơ có $pK_a < 0$ đều là những bazơ trơ trong môi trường nước.

Như vậy, người ta chỉ có thể phân biệt độ mạnh các cặp axit bazơ trong nước khi pK_a của chúng nằm giữa 0 và 14. Đó là thang đo độ mạnh các cặp axit bazơ trong dung dịch nước như chỉ ra dưới đây:



Theo quan điểm axit bazơ Bronsted–Lowry thì tính chất axit bazơ không nhất thiết chỉ biểu hiện trong môi trường nước mà cả trong các môi trường khác. Khi đó ta có bảng so sánh cường độ các axit bazơ thông dụng theo pK_a đo được như sau :

Axit	Công thức	Bazơ liên hợp	Công thức
Axit percloric	$HClO_4$	Ion perclorat	ClO_4^-
Axit iodohydric	HI	Ion Iodua	I^-
Axit clohydric	HCl	Ion clorua	Cl^-
Axit sulfuric	H_2SO_4	Ion sulfat axit	HSO_4^-
Axit nitric	HNO_3	Ion nitrat	NO_3^-
Ion hydroxo	H_3O^+	Nước	H_2O
Ion sulfat axit	HSO_4^-	Ion sulfat	SO_4^{2-}
Axit nitrơ	HNO_2	Ion nitrit	NO_2^-
Axit axetic	HCH_3COO	Ion axetat	CH_3COO^-
Axit cacbonic	H_2CO_3	Ion cacbonat axit	HCO_3^{2-}
Ion amoni	NH_4^+	Amoniac	NH_3
Ion cacbonat axit	HCO_3^{2-}	Ion cacbonat	CO_3^{2-}
Nước	H_2O	Ion hydroxil	OH^-
Metanol	CH_3OH	Ion metylat	CH_3O^-
amoniac	NH_3	Ion amit	NH_2^-

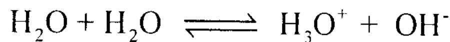
Độ mạnh axit tăng dần (↑)

Độ mạnh bazơ tăng dần (↓)

4.2. Sự điện ly của nước

4.2.1. Tích số ion của nước

Như trên đã nói, nước dẫn điện rất kém vì nó điện ly rất yếu theo phương trình:



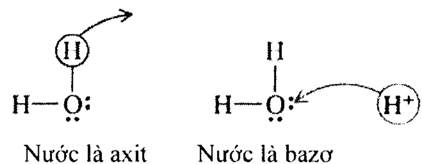
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Từ đó ta có hằng số cân bằng, được gọi là *tích số ion của nước* $K_N = [H_3O^+][OH^-]$. Bằng nhiều phương pháp đo khác nhau người ta thu được $K_N = 10^{-14}$.

Ví dụ: Ở 25^0C người ta đo được suất dẫn điện của nước $\gamma = 5,5\mu Sm^{-1}$, độ dẫn điện mol của H^+ và OH^- là $\lambda_{H^+} = 35,0$ và $\lambda_{OH^-} = 19,8\ (mS.m^2.mol^{-1})$. Từ số liệu đó và công thức: $\gamma = \sum_i \gamma_i = (\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})c$ ở đây $c = [H_3O^+] = [OH^-]$, ta tính được:

$c = 10^{-4} mol.m^{-3} \rightarrow \quad c = 10^{-7} mol.l^{-1}$. Vậy $K_N = 10^{-14}$.

Nước vừa cho proton (đóng vai trò axit) vừa nhận proton (đóng vai trò bazơ) nên có thể nói nước là chất lưỡng tính.



4.2.2. Định nghĩa pH

Năm 1909 Sorensen (Đan Mạch) đưa ra định nghĩa pH (chỉ số hydrogene) để làm thước đo độ axit–bazơ của dung dịch nước:

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

Theo định nghĩa đó, nước nguyên chất hoặc dung dịch trung tính có pH = 7, dung dịch axit có pH < 7, dung dịch bazơ có pH > 7. Theo biểu thức K_N, ta suy ra:

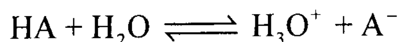
$$pH + pOH = 14$$

4.3. pH của dung dịch axit, bazơ

4.3.1. Dung dịch axit mạnh: axit mạnh điện ly hoàn toàn nên: $pH = p(nC_a)$ C_a nồng độ axit (mol/l) n: số ion H^+ trong một phân tử axit (với giả thiết dung dịch là loãng).

4.3.2. Dung dịch bazơ mạnh: suy từ định nghĩa $pH = 14 - p(nC_b)$, C_b là nồng độ dung dịch bazơ, n là số ion OH^- trong một phân tử bazơ (cũng với giả thiết dung dịch loãng).

4.3.3. Dung dịch axit yếu: Giả sử ta có dung dịch axit yếu HA nồng độ C_a, hằng số cân bằng K_a. Trong dung dịch axit yếu, có cân bằng:



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Nên $K_a = \dfrac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$. Đặt $x = [H_3O^+]$, ta được phương trình $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$.

– Nếu $[H_3O^+] \ll C_a \rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} \quad \rightarrow \quad pH = \dfrac{1}{2}(pK_a + pC_a)$.

– Nếu điều kiện trên không đúng, tức $[H_3O^+]$ không nhỏ hơn C_a nhiều, ta phải giải phương trình bậc hai ở trên. Vậy các công thức gần đúng trên đều có giới hạn sử dụng.

Với axit yếu nhiều bậc, ví dụ H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4, ... sự đóng góp của nấc phân ly thứ hai, ba, ... vào nồng độ H_3O^+ là không đáng kể, có thể bỏ qua, nên khi tính pH ta có thể xem chúng như một đơn axit và chỉ cần quan tâm nấc phân ly thứ nhất.

4.3.4. Dung dịch bazơ yếu: Giả sử có dung dịch bazơ yếu BOH nồng độ C_b hằng số cân bằng phân ly K_b, lý luận tương tự như với axit ta thu được:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b + pC_b)$$

Vì thế:
$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + pC_b)$$

4.3.5. Dung dịch chất lưỡng tính: Các dung dịch như NH_4CH_3COO, $NaHCO_3$, ... là dung dịch mà chất tan có tính lưỡng tính vì vừa biểu hiện tính axit vừa biểu hiện tính bazơ.

Ví dụ trong dung dịch $NaHCO_3$ có các cân bằng:



$$OH^- + H_2CO_3 \underset{tinh\ base}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} HCO_3^- \underset{tinh\ axit}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Ta có hai biểu thức hằng số cân bằng phân ly axit là K_{a1} và K_{a2}:

$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ và $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$, tích K_{a1} và K_{a2} sẽ là:

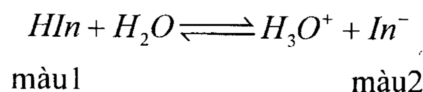
$$K_{a1}.K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}.\frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = [H_3O^+]^2\frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} \text{ vì } [CO_3^{2-}] \approx [H_2CO_3]$$

Cho nên: $[H_3O^+]^2 = K_{a1}.K_{a2} \rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$.

4.3.6. Chất chỉ thị màu

Chất chỉ thị màu là chất với một lượng rất nhỏ có thể làm biến đổi màu dung dịch rõ rệt ở một khoảng pH xác định. Vì thế người ta dùng nó làm chất nhận biết pH của dung dịch.

Thường chất chỉ thị màu là các axit hoặc bazơ hữu cơ yếu, có khả năng biến đổi màu khi chuyển từ phân tử sang ion, ví dụ:



$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

màu1 màu2

Từ biểu thức hằng số cân bằng chất chỉ thị màu, ta rút ra $pH = pK_{in} + \lg\frac{[In^-]}{[HIn]}$. Thường để chuyển từ màu này sang màu kia, tỷ lệ nồng độ hai dạng có màu khác nhau phải hơn nhau trên mười lần. Từ đó ta có khoảng chuyển màu là:

$$pH = pK_{in} \pm 1$$

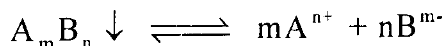
Dưới đây là danh sách một số chỉ thị màu chủ yếu cùng với khoảng pH mà nó chỉ thị:

Chất chỉ thị màu	Màu (pH thấp)	Màu (pH cao)
Alizarin vàng R	Vàng	Tím
Timolphtalein	Không màu	Xanh da trời
Phenolphtalein	Không màu	Đỏ
Timol xanh	Vàng	Xanh da trời
Phenol đỏ	Vàng	Đỏ
Bromtimol xanh	Vàng	Xanh da trời
Clophenol đỏ	Vàng	Đỏ
Bromcresol xanh	Vàng	Xanh da trời
Metyl da cam	Đỏ	Vàng da cam
Bromphenol xanh	Vàng	Xanh–tím
Timol xanh	Đỏ	Vàng
Metyl tím	Vàng	Tím

5. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY ÍT TAN

5.1. Tích số tan

Xét hệ gồm dung dịch bão hoà một chất điện ly ít tan A_mB_n có chứa kết tủa A_mB_n. Ta có cân bằng ở một nhiệt độ nhất định nào đó, ví dụ ở 25^0C:



và hằng số cân bằng ký hiệu là T_t, được gọi là *tích số tan*:

$$T_{t\,A_mB_n} = \left[A^{n+}\right]^m \left[B^{m-}\right]^n$$

Tích số tan là một đại lượng đặc trưng cho chất ít tan, chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

5.2. Độ hoà tan

5.2.1. Định nghĩa: *Độ hoà tan của một chất ở một nhiệt độ nhất định được đo bằng nồng độ dung dịch bão hoà chất đó ở nhiệt độ đã cho.*

Người ta có thể biểu diễn độ hoà tan bằng bất kỳ đơn vị đo nồng độ nào.

5.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ hoà tan: nhiệt độ, hiệu ứng ion chung, sự tạo phức, ảnh hưởng của pH:

– Nhiệt độ: Tích số hoà tan phụ thuộc nhiệt độ theo phương trình Van't Hoff

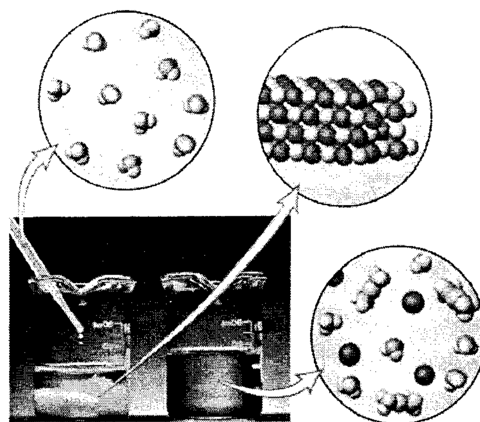
$\dfrac{d\ln T_t}{dT} = \dfrac{\Delta H^0_{ht}}{RT^2}$, ở đây ΔH^0_{ht} là entanpi chuẩn của phản ứng hoà tan (nói chung là bé).

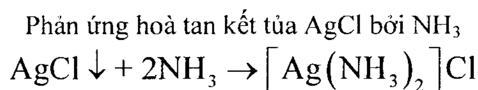
Nếu $\Delta H_{ht}^0 > 0$ phản ứng hoà tan là thu nhiệt, khi tăng nhiệt độ, độ hoà tan tăng. Đó là trường hợp các muối như $PbCl_2$, PbI_2, ...

– Hiệu ứng ion chung: Ví dụ có dung dịch bão hoà AgCl. Nếu ta bổ sung tinh thể muối ăn thì sẽ thấy xuất hiện kết tủa AgCl. Như vậy độ hoà tan giảm bởi hiệu ứng ion chung.

– Sự tạo phức: Nếu cation các kết tủa có khả năng tạo phức thì khi bổ sung các phối tử kết tủa sẽ tan. Đó là trường hợp cho NH_3 vào các kết tủa của các kim loại chuyển tiếp (Hình 9–4).

– Tăng pH làm tăng thêm các kết tủa hydroxit ngược lại giảm pH làm các kết tủa đó tan ra.





Phản ứng hoà tan kết tủa AgCl bởi NH_3

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow \left[Ag(NH_3)_2\right]Cl$$

Hình 9–4

5.2.3. Công thức liên hệ độ hoà tan S và tích số tan T_t

Từ cân bằng trên, nếu chất điện ly ít tan có độ hoà tan là S thì nồng độ của các ion trong dung dịch bão hoà là: $\left[A^{n+}\right] = mS$, $\left[B^{m-}\right] = nS$. Thay các giá trị đó vào biểu thức của T_t ta được: $T_{tA_mB_n} = (mS)^m.(nS)^n = m^m n^n S^{m+n} \rightarrow S = \sqrt[m+n]{\dfrac{T_{tA_mB_n}}{m^m n^n}}$.

5.2.4. Điều kiện hoà tan và kết tủa chất điện ly ít tan

Dựa vào cân bằng điện ly của chất điện ly ít tan ta thấy:

– Để cho cân bằng chuyển dịch về phía thuận, tức phía hoà tan thì:

$\prod_i C_i^{\nu_i} < T_t$: *tích số nồng độ ion phải nhỏ hơn tích số tan.* Đó là điều kiện hoà tan một chất kết tủa.

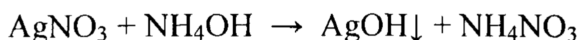
– Để cho cân bằng chuyển dịch về nghịch, tức phía kết tủa thì:

$\prod_i C_i^{\nu_i} > T_t$: *tích số nồng độ ion phải lớn hơn tích số tan.* Đó là điều kiện kết tủa một chất ít tan.

6. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH PHỨC CHẤT

6.1. Phức chất là gì?

Khi nhỏ từ từ dung dịch amoniac vào dung dịch $AgNO_3$, các phản ứng sẽ lần lượt xảy ra theo các phương trình sau:

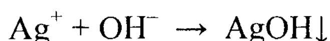


$$AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow AgOH\downarrow + NH_4NO_3$$

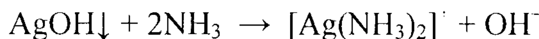


$$AgOH\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH$$

Hoặc phương trình dạng ion rút gọn:



$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH\downarrow$$



$$AgOH\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-$$

Phản ứng thứ hai trong sơ đồ trên được gọi là *phản ứng tạo phức.*

Vậy, *phức chất là một cấu trúc đa nguyên tử, trong đó có một hoặc nhiều nguyên tử hoặc ion trung tâm được bao quanh bởi nhiều nguyên tử, ion hoặc phân tử được gọi là phối tử (ligand)*. Giữa hạt trung tâm và các hạt bao quanh có liên kết hóa học, thường là *liên kết phối trí (liên kết cho nhận).*

Các hạt trung tâm thường là các nguyên tử hoặc ion thuộc các nguyên tố chuyển tiếp, trong cấu trúc vỏ điện tử của chúng có các orbital trống có thể tham gia liên kết cho nhận.

Các phối tử thường là các ion hoặc phân tử, trong cấu trúc vỏ điện tử của chúng có một hoặc nhiều cặp điện tử hóa trị chưa tham gia liên kết, có thể thực hiện liên kết cho nhận với orbital trống của nguyên tử khác. Ví dụ:

– H_2O, CO, NH_3, Cl^-, F^-, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, CN^-, SCN^-, ... có một cặp điện tử tham gia liên kết cho nhận được gọi là *phối tử đơn (monodentat). Dung lượng phối trí* của chúng bằng 1.

– Etylendiamin $H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$, oxalat $C_2O_4^{2-}$, ... có 2 cặp điện tử tham gia liên kết cho nhận được gọi là *phối tử kép (didentat). Dung lượng phối trí* của chúng bằng 2.

– Etylendiamintetraxetat (E.D.T.A.) có sáu cặp điện tử tham gia liên kết cho nhận được gọi là *hexadentat. Dung lượng phối trí* của chúng bằng 6.

Số các phối tử đơn bao quanh hạt trung tâm được gọi là *số phối trí* của hạt trung tâm đó.

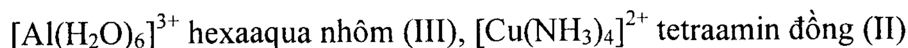
Cấu hình hình học của phức chất được xét một cách đơn giản theo thuyết Gillespie hoặc phức tạp và đầy đủ hơn theo thuyết MO.

6.2. Danh pháp của phức chất

– Gọi tên ligand trước. Ví dụ: H_2O aqua, NH_3 amin, CO carbonyl, ... Số ligand được chỉ ra bằng các tiếp đầu ngữ mono, di, tri, tetra, penta, hexa,...

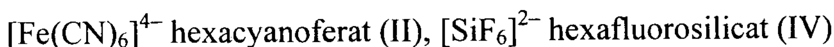
– Tiếp theo gọi tên phức chất

+ Nếu là ion phức dương thì gọi tên ion kim loại kèm theo số oxy hóa của nó. Ví dụ:



$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ hexaaqua nhôm (III), $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ tetraamin đồng (II)

+ Nếu là ion phức âm thì gọi tên ion kim loại với tiếp vĩ ngữ "at" kèm theo số oxy hóa của kim loại. Ví dụ:

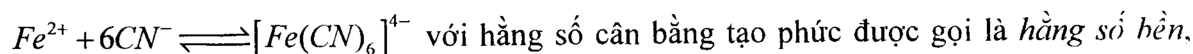


$[Fe(CN)_6]^{4-}$ hexacyanoferat (II), $[SiF_6]^{2-}$ hexafluorosilicat (IV)

+ Nếu là phức trung hòa thì chỉ cần gọi tên kim loại. Ví dụ $[Fe(CO)_5]$ pentacarbonyl sắt.

6.3. Hằng số bền (K_b) và hằng số không bền (K_{kb}) của phức chất

Trong dung dịch phức chất luôn luôn có cân bằng tạo phức hoặc phân ly phức. Ví dụ:

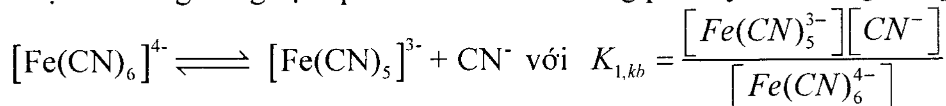


$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ với hằng số cân bằng tạo phức được gọi là *hằng số bền, đặc trưng cho tính chất của mỗi phức chất*:

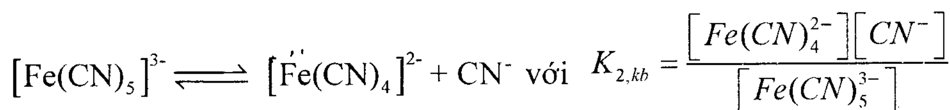
$K_b = \dfrac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6}$. Nếu viết ngược lại: $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$ thì hằng số cân bằng phân ly được gọi là *hằng số không bền* K_{kb}.

$$K_{kb} = \frac{1}{K_b} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

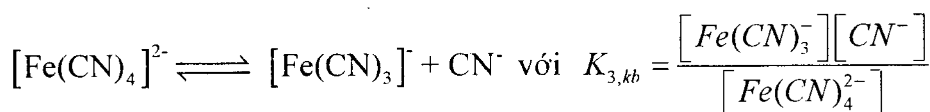
Thực ra trong dung dịch phức chất có cân bằng phân ly theo từng nấc phối tử:



$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_5]^{3-} + CN^-$ với $K_{1,kb} = \dfrac{[Fe(CN)_5^{3-}][CN^-]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$

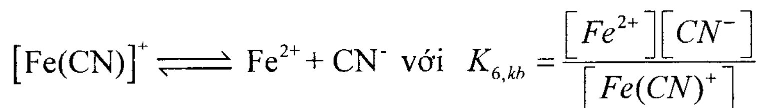


$[Fe(CN)_5]^{3-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_4]^{2-} + CN^-$ với $K_{2,kb} = \dfrac{[Fe(CN)_4^{2-}][CN^-]}{[Fe(CN)_5^{3-}]}$



$[Fe(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_3]^{-} + CN^-$ với $K_{3,kb} = \dfrac{[Fe(CN)_3^{-}][CN^-]}{[Fe(CN)_4^{2-}]}$

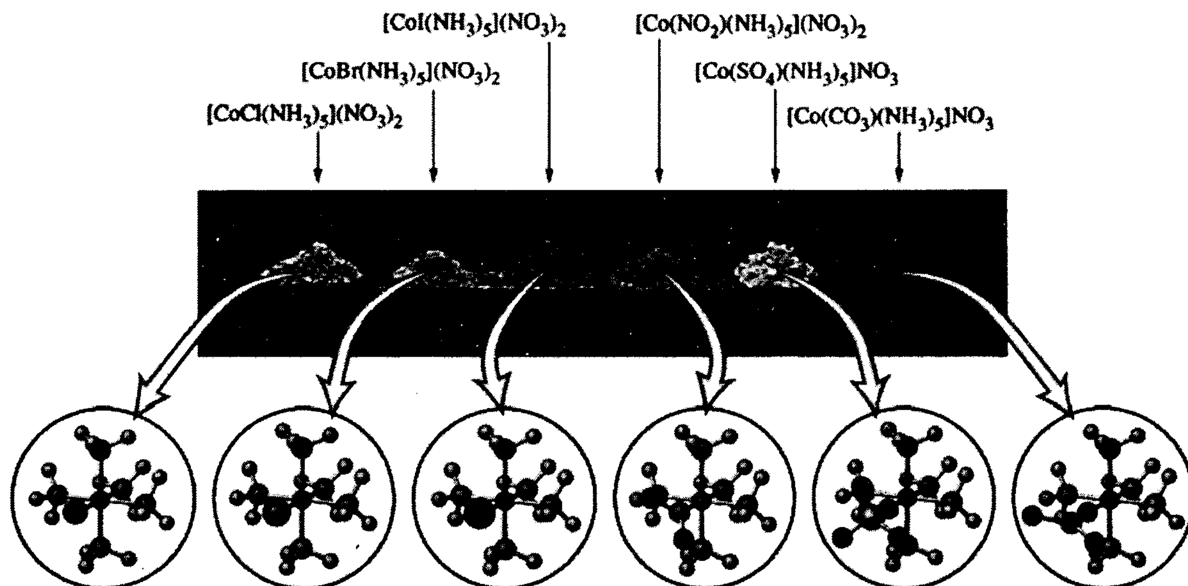
...



$[Fe(CN)]^{+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + CN^-$ với $K_{6,kb} = \dfrac{[Fe^{2+}][CN^-]}{[Fe(CN)^{+}]}$

Và $K_{kb} = K_{1,kb}.K_{2,kb}.K_{3,kb}.K_{4,kb}.K_{5,kb}.K_{6,kb}$

Các phức chất là lớp hợp chất đa dạng, có rất nhiều ứng dụng trong công nghệ và đời sống. Hình dưới đây chứng minh sự biến đổi rất phong phú tính chất của phức Co^{3+} khi thay đổi thành phần của các ligand.



Nhiều hợp chất thiên nhiên, đóng vai trò quan trọng cho sự sống, tồn tại trong cơ thể động thực vật, cũng như trong thế giới vô cơ của vỏ quả đất, là các hợp chất phức.

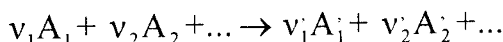
CHƯƠNG 10

ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

1. VẬN TỐC PHẢN ỨNG

1.1. Định nghĩa

Giả sử có phản ứng hoá học:



$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + ...$$

Khi phản ứng xảy ra, số mol (nồng độ) tất cả các chất tham gia hoặc tạo thành thay đổi liên tục. Phản ứng càng nhanh thì sự biến đổi số mol (nồng độ) các chất càng nhanh. Để đặc trưng cho mức độ nhanh chậm của một phản ứng hoá học, người ta dùng khái niệm *vận tốc (hay tốc độ) phản ứng.*

Vận tốc phản ứng được đo bằng biến thiên của nồng độ một trong các chất trong hệ phản ứng trong một đơn vị thời gian.

Nếu trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 nồng độ của một trong các chất tham gia phản ứng (hoặc tạo thành sau phản ứng) A_j thay đổi từ C_1 đến C_2 thì ta có *vận tốc trung bình* của phản ứng hoá học đó là:

$$\bar{v}_j = \pm\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

và *vận tốc tức thời* tại thời điểm t là:

$$v_{t,j} = \pm\lim_{\Delta t \to 0}\frac{\Delta C_{A_j}}{\Delta t} = \pm\frac{dC_{A_j}}{dt}$$

Ý nghĩa của dấu ± là để chọn cho vận tốc luôn luôn có giá trị dương.

Vì trong cùng một khoảng thời gian sự biến đổi nồng độ mỗi chất trong hệ phản ứng là khác nhau phụ thuộc vào hệ số tỷ lượng của chất đó trong phương trình phản ứng, nên vận tốc phản ứng là khác nhau khi tính theo các chất khác nhau. Để vận tốc phản ứng có một giá trị thống nhất đặc trưng cho một phản ứng hoá học, người ta đưa thêm vào biểu thức vận tốc phản ứng *hệ số tỷ lượng đại số* hoặc *độ tiến triển của phản ứng* và được các biểu thức như sau:

$$v_t = \frac{1}{\nu_i}\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{Vdt} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt}$$

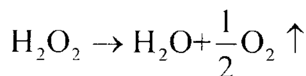
ν_i là hệ số tỷ lượng đại số của chất i trong phương trình phản ứng.

V là thể tích của hệ.

ξ là *độ tiến triển của phản ứng.*

1.2. Thực nghiệm đo vận tốc phản ứng

Để xác định vận tốc phản ứng, người ta cần đo nồng độ của một chất tham gia hoặc tạo thành tại các thời điểm khác nhau và lập thành bảng. Ví dụ phản ứng phân huỷ H_2O_2:



$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

tại những thời điểm khác nhau ở cùng một nhiệt độ, người ta xác định nồng độ của H_2O_2 bằng phương pháp chuẩn độ với $KMnO_4$, hoặc xác định thể tích của khí oxy thoát ra. Ví dụ kết quả thực nghiệm phản ứng phân huỷ H_2O_2 ở 25^0C:

t(s)	0	200	400	600	1200	1800	3000
$[H_2O_2]$M	2,32	2,01	1,72	1,49	0,98	0,62	0,25

Vẽ đồ thị $[H_2O_2]$ = f(t) và nếu tiến hành các thực nghiệm đó ở ít nhất hai nhiệt độ khác nhau, ta có thể tính toán các thông số đặc trưng khác nhau của phản ứng như vận tốc ban đầu và vận tốc tức thời tại một thời điểm bất kỳ nào đó, năng lượng hoạt hoá của phản ứng, bậc của phản ứng, ... Ta sẽ xét cách tính toán trên các số liệu thực nghiệm trong phần sau.

2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN VẬN TỐC PHẢN ỨNG

2.1. Ảnh hưởng của nồng độ – Định luật tác dụng khối lượng

2.1.1. Biểu thức của định luật tác dụng khối lượng

Giả sử có phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$, tất cả đều là khí. Van't Hoff đã cho rằng: để phản ứng có thể xảy ra, cần có sự va chạm của hai phân tử A và B. Số phân tử A và B trong một đơn vị thể tích càng nhiều thì số va chạm càng nhiều. Nhưng không phải mọi va chạm đều gây ra phản ứng, mà chỉ những va chạm của các *phân tử hoạt động* (tức phân tử có mức năng lượng vượt một ngưỡng nào đó) thì mới gây ra phản ứng. Như vậy *số va chạm hoạt động tỷ lệ với nồng độ các chất tham gia phản ứng, phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của các chất tham gia phản ứng*. Vì thế ông đã viết biểu thức của vận tốc phản ứng như sau:

$v = k[A][B]$, ở đây $[A]$ và $[B]$ là nồng độ các chất A và B.

k là hệ số tỷ lệ được gọi là *hằng số tốc độ phản ứng*. k chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của các chất tham gia phản ứng, trong trường hợp có xúc tác thì còn phụ thuộc vào bản chất của chất xúc tác.

Trường hợp tổng quát với phản ứng: $\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + ... \rightarrow \nu'_1A'_1 + \nu'_2A'_2 + ...$

Van't Hoff suy rộng một định đề cho rằng: $v = k\prod_i [A_i]^{|\nu_i|}$, với ν_i là hệ số tỷ lượng của các chất tham gia phản ứng. i chạy qua tất cả các chất tham gia phản ứng. Khi một phản ứng có vận tốc phản ứng thoả mãn biểu thức đó, người ta nói nó tuân theo định luật Van't Hoff. Tiếc rằng đa số các phản ứng phức tạp hơn nhiều và không tuân theo định luật Van't Hoff. Do đó định luật tác dụng khối lượng trong trường hợp tổng quát phải thay các hệ số tỷ lượng bằng các *giá trị thực nghiệm p_i*:

$$v = k\prod_i [A_i]^{p_i}$$

p_i được gọi là *bậc riêng của phản ứng đối với chất tham gia phản ứng A_i*. Nó không nhất thiết phải là số nguyên mà có thể là phân số hoặc số không.

$p = \sum_i p_i$ được gọi là *bậc (tổng) của phản ứng.*

Khi nghiên cứu thực nghiệm bậc phản ứng người ta thấy có ba loại:

– Phản ứng tuân theo định luật Van't Hoff: Đó là trường hợp những phản ứng đơn giản ít thay đổi cấu trúc.

– Phản ứng không tuân theo định luật Van't Hoff, nhưng có bâc phản ứng: đây là trường hợp các phản ứng phức tạp, tức là phản ứng gồm nhiều giai đoạn nối tiếp mà mỗi giai đoạn là một phản ứng đơn giản, được gọi là *phản ứng cơ sở.* Trong đó có thể có một giai đoạn chậm nhất tuân theo định luật Van't Hoff. Khi đó biểu thức của vận tốc phản ứng tổng là biểu thức ứng với giai đoạn chậm nhất đó.

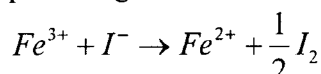
– Phản ứng không có bậc hoặc bậc phức tạp: đó là trường hợp một phản ứng phức tạp gồm nhiều phản ứng cơ sở mà tốc độ mỗi giai đoạn gần giống nhau.

Phân tử số của phản ứng là số tiểu phân tham gia vào mỗi giai đoạn phản ứng cơ bản.

2.1.2. Các phương pháp xác định bậc phản ứng

Có rất nhiều phương pháp xác định bậc phản ứng, ở đây chỉ trình bày một số phương pháp thông dụng và đơn giản:

– Phương pháp tốc độ ban đầu: Phương pháp này rất thuận tiện để xác định bậc của những phản ứng phức tạp. Ví dụ phản ứng:



$$Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{2} I_2$$

Vận tốc của phản ứng này xác định được bằng thực nghiệm là: $v = k_1 \dfrac{\left[Fe^{3+}\right]\left[I^-\right]^2}{1 + k_2 \dfrac{\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]}}$. Đó là một phản ứng phức tạp không bậc, nhưng ở thời điểm ban đầu, người ta đã xác định được biểu thức vận tốc: $v_0 = k_1 \left[Fe^{3+}\right]_0 \left[I^-\right]_0^2$, tức ban đầu có bậc bằng 3.

Để xác định v_0, ta sử dụng phương pháp vi phân:

Đặt: $\left[Fe^{2+}\right] = x = t.\varphi(t)$, $\varphi(t)$ là một hàm của t. Suy ra: $v = \dfrac{dx}{dt} = \varphi(t) + t\varphi'(t)$. Nếu cho $t \rightarrow 0$, thì $v_0 = \varphi(0) = \lim\limits_{t \rightarrow 0} \dfrac{x}{t}$. Như vậy ta chỉ cần vẽ đường cong thực nghiệm $\dfrac{x}{t}$ theo t (hoặc theo x) và ngoại suy ở t = 0 ta được v_0.

Để xác định bậc ban đầu đối với Fe^{3+} chẳng hạn, ta có thể làm nhiều phép đo v_0 ở nồng độ I^- không đổi (C) nhưng nồng độ Fe^{3+} khác nhau, ví dụ hai phép đo với nồng độ $\left[Fe^{3+}\right]_{0,1} = C$ và $\left[Fe^{3+}\right]_{0,2} = 2C$, rồi tính bậc đối với Fe^{3+} theo công thức như sau:

$$\frac{v_{01}}{v_{02}} = \frac{k\left[Fe^{3+}\right]_{0,1}^{p_1}\left[I^-\right]_{0,1}^{p_2}}{k\left[Fe^{3+}\right]_{0,2}^{p_1}\left(\left[I^-\right]_{0,2}\right)^{p_2}} = \frac{kC^{p_1}.C^{p_2}}{k(2C)^{p_1}C^{p_2}} = 2^{-p_1} \rightarrow p_1 = \frac{\lg \dfrac{v_{02}}{v_{01}}}{\lg 2}$$

– Phương pháp tích phân: đối chiếu các kết quả thực nghiệm với kết quả giải tích động học hình thức. Ví dụ: Với phản ứng $A \to B + C$ ta giả thiết phản ứng là bậc 1, khi đó:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A] \to \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt \to \ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

Ta thấy $\ln[A]$ phụ thuộc tuyến tính vào t. Việc nghiên cứu thực nghiệm cho ta số liệu $[A]$ thay đổi theo t. Vẽ đường cong $\ln[A]$ theo t. Nếu ta thu được đường thẳng, phản ứng đúng là bậc 1. Độ dốc của đường thẳng chính là hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1.

Với phản ứng A + B → C + D, ta giả thiết là bậc 2 thì khi cho $[A]_0 = [B]_0 = a$. Ở thời điểm t $[A] = [B] = a - x$, $[C] = [D] = x$. Ta có phương trình tốc độ phản ứng như sau: $v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \to \int_a^{a-x} \frac{d(a-x)}{(a-x)^2} = -\int_0^t kdt \to \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$. Như vậy $\frac{1}{[A]}$ phụ thuộc tuyến tính vào *t*.

Để chứng minh phản ứng này đúng là bậc 2, người ta vẽ đồ thị $\frac{1}{[A]}$ theo t. Nếu thu được đường thẳng, giả thiết trên là đúng.

Do đó phương pháp chung là: *giả thiết một phương trình tốc độ. Lấy tích phân phương trình đó. Tuyến tính hoá phương trình thu được và vẽ đường thẳng thực nghiệm để kiểm chứng.*

– Phương pháp bậc suy biến:

Giả sử có phản ứng $\nu_1A_1 + \nu_2A_2 \to \nu_1'A_1' + \nu_2'A_2'$. Cho p_1 và p_2 là bậc riêng của phản ứng đối với A_1 và A_2. Ta có thể viết $v = k[A_1]^{p_1}[A_2]^{p_2}$. Nếu ở thời điểm ban đầu ta cho $[A_2]_0 \gg [A_1]_0$, ta có thể bỏ qua sự tiêu tốn A_2 so với nồng độ ban đầu của nó và xem $[A_2] = \text{const}$. Khi đó ta có thể viết: $v = k'[A_1]^{p_1}$ với $k' = k[A_2]_0^{p_2}$. Người ta nói đó là *sự suy biến bậc phản ứng*, tức là bậc phản ứng đáng lẽ là $p_1 + p_2$ nhưng trong điều kiện ban đầu như trên thì bậc phản ứng là p_1.

– Phương pháp thời gian nửa phản ứng: Thời gian nửa phản ứng ký hiệu là $t_{1/2}$, là *thời gian để một chất tham gia phản ứng tiêu thụ hết một nửa* (với điều kiện các chất tham gia có thành phần hợp thức).

Ví dụ với phản ứng bậc 1 $\ln\frac{[A]_0}{[A]_0/2} = kt_{1/2} \to t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Với phản ứng bậc 2, giả thiết $[A]_0 = [B]_0 = a \to kt_{1/2} = \frac{1}{a/2} - \frac{1}{a} \to t_{1/2} = \frac{1}{ak}$.

Như vậy từ các số liệu thực nghiệm tính thời gian nửa phản ứng, nếu thấy nó không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu thì đó là phản ứng bậc 1, nếu thấy nó phụ thuộc tuyến tính vào nghịch đảo nồng độ ban đầu thì đó là phản ứng bậc 2, ...

2.1.3. Nguyên lý trạng thái dừng

Nguyên lý trạng thái dừng thường được áp dụng trong động học xúc tác.

Xét phản ứng nối tiếp $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, trong trường hợp nếu $k_2 \gg k_1$ thì nồng độ của B sẽ rất bé vì B sinh ra chậm nhưng biến mất rất nhanh, nên $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0$.

Đó là biểu thức của *nguyên lý trạng thái dừng (nguyên lý Bodenstein)* đối với chất trung gian B của phản ứng biến đổi $A \to C$. Điều kiện áp dụng nguyên lý này là:

– Nồng độ của B rất bé

– Tính hoạt động của B rất lớn: Nó sinh ra rất chậm nhưng bị tiêu thụ rất nhanh.

2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

2.2.1. Quy tắc thực nghiệm của Van't Hoff

Thực nghiệm cho thấy với đa số các phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng k tăng theo nhiệt độ. Người ta thấy cứ tăng nhiệt độ lên 10^0C thì hằng số k tăng khoảng 2 lần, tức:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \approx 2$$

γ được gọi là *hệ số nhiệt độ của phản ứng*. Thường $\gamma \approx 2$, nhưng trong một số trường hợp nó có những giá trị rất khác nhau.

Từ đó: $$k_{T_2} = k_{T_1}\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

2.2.2. Phương trình thực nghiệm Arrhenius

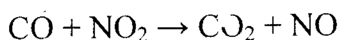
Các nhà hoá học đã cố gắng tìm mối liên hệ giữa hằng số vận tốc k và nhiệt độ T. Năm 1889, Arrhenius dựa trên các kết quả thực nghiệm đã tìm được liên hệ:

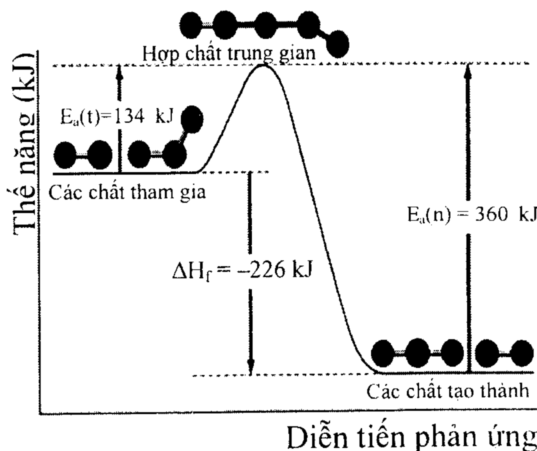
$$\ln k = c_1 - \frac{c_2}{T}$$

c_1 và c_2 là hai hằng số đặc trưng cho phản ứng nghiên cứu. Người ta thấy c_2 luôn luôn dương. Bằng cách đồng nhất với phương trình tương tự trong nhiệt động học, ta có thể viết:

$\ln k = c_1 - \frac{E_a}{RT}$ ở đây $c_2 = \frac{E_a}{R}$, E_a được gọi là *năng lượng hoạt hoá của phản ứng* và R là hằng số khí lý tưởng. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng có thể tính được bằng cách vẽ đường $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, độ dốc của đường thẳng thu được bằng $-E_a/R$.

Ý nghĩa của năng lượng hoạt hoá E_a cũng như mối liên hệ giữa E_a và ΔH của phản ứng


$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$$



Hình 10–1

được chỉ rõ trên giản đồ hình 10–1. Ta thấy rõ: $E_{a(nghịch)} - E_{a(thuận)} = \Delta H_f$

Ta cũng có thể viết: $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$. Biểu thức này biểu diễn định luật Arrhenius dưới dạng vi phân. Trong phương trình này hằng số E_a là hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng hoá học. Nó luôn luôn dương và có giá trị khoảng vài kJ/mol đến vài trăm kJ/mol.

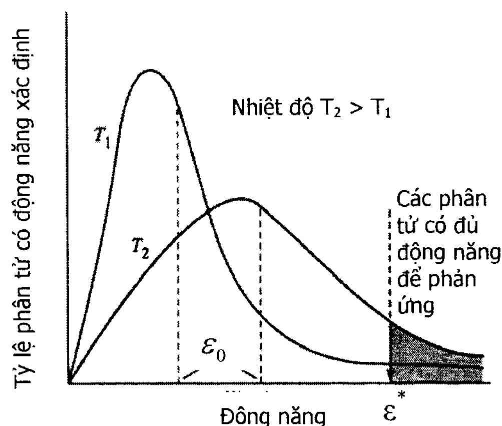
Ta cũng có thể viết phương trình Arrhenius dưới dạng: $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ với lnA = c_1. Hằng số A cũng là một đại lượng đặc trưng cho mỗi phản ứng và được gọi là *yếu tố tần số.*

2.2.3. Thuyết va chạm hoạt động

Giả sử có phản ứng: A + B → C + D, ở dạng khí. Trong vật lý, thuyết động học phân tử đã tính được *tần số va chạm,* tức số va chạm của hai phân tử khác nhau trong một đơn vị thời gian, là khoảng 10^{30} va chạm trong một giây. Nếu mỗi va chạm đều gây ra phản ứng thì vận tốc phản ứng trên phải là khoảng 10^6 mol/s, quá lớn.

Trên thực tế với những phản ứng điển hình kiểu đó chỉ có tốc độ khoảng 10^{-4} mol/s. Điều đó chứng tỏ rằng không phải mọi va chạm của hai phân tử A, B đều gây ra phản ứng, mà chỉ một phần rất nhỏ trong các va chạm là gây ra phản ứng mà thôi.

Thuyết động học phân tử đã xác định được động năng trung bình của các phân tử khí trong toàn khối khí là $\varepsilon_0 = \frac{3}{2}kT$ và đường cong phân bố động năng phân tử ở một nhiệt độ nhất định được trình bày trên hình 10-2.



Hình 10- 2

Theo thuyết va chạm hoạt động thì chỉ những va chạm của *các phân tử hoạt động* mới xảy ra phản ứng. Các va chạm đó được gọi là *va chạm có hiệu quả.*

Va chạm có hiệu quả là những va chạm của các phân tử có động năng vượt quá ngưỡng ε^*.

Tỷ lệ giữa các phân tử hoạt động trên tổng số phân tử được tính bởi biểu thức:

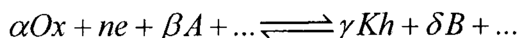
$\frac{N^*_A}{N_A} = e^{-\frac{E_A}{RT}}$ (với chất A), ở đây $E_A = N(\varepsilon^* - \varepsilon_0)$, N là số Avogadro, và $\frac{N^*_B}{N_B} = e^{-\frac{E_B}{RT}}$ (với chất B), hoặc khi chia tử số và mẫu số vế đầu cho N.V ta được: $\frac{C^*_A}{C_A} = e^{-\frac{E_A}{RT}}$ với A và $\frac{C^*_B}{C_B} = e^{-\frac{E_B}{RT}}$ với B.

Vận tốc phản ứng tỷ lệ với nồng độ (hoặc số phân tử) hoạt động:

$v = \beta C^*_A C^*_B = \beta C_A e^{-\frac{E_A}{RT}} . C_B e^{-\frac{E_B}{RT}} = \beta e^{-\frac{E_A+E_B}{RT}} . C_A C_B$, β là hệ số tỷ lệ. So sánh với biểu thức định luật tác dụng khối lượng: $v = kC_A C_B$, ta rút ra: $k = \beta e^{-\frac{E_A+E_B}{RT}} = \beta e^{-\frac{E_a}{RT}}$, $E_a = E_A + E_B$ là *năng lượng hoạt hoá của phản ứng*. Ta thấy E_a càng bé thì vận tốc phản ứng càng lớn.

Đó là *công thức Nernst tính thế điện cực* của một cặp oxy hoá khử Ox/Kh.

Trong trường hợp tổng quát hơn nếu có cân bằng:



$$\alpha Ox + ne + \beta A + \ldots \rightleftharpoons \gamma Kh + \delta B + \ldots$$

Thì biểu thức Nernst tính thế điện cực của cặp trên được viết:

$$\boxed{\varepsilon_{Ox/Kh} = \varepsilon^0_{Ox/Kh} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[\mathrm{Ox}]^\alpha [A]^\beta \ldots}{[Kh]^\gamma [B]^\delta \ldots}}$$

2.3. Nghiên cứu nhiệt động học phản ứng oxy hoá khử trong pin

Vì ΔG^0_f phụ thuộc T, nên E^0 cũng phụ thuộc T. Ta có:

$$\Delta G^0_f = -nFE^0 \rightarrow \frac{d\Delta G^0_f}{dT} = -nF\frac{dE^0}{dT} = \Delta S^0_f,$$ $\frac{dE^0}{dT}$ được gọi là ***hệ số nhiệt độ của pin***.

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^0_f}{T}\right) = -nF\frac{d}{dT}\left(\frac{E^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0_f}{T^2} \rightarrow \Delta H^0_f = nF\left(T\frac{dE^0}{dT} - E^0\right)$$

Như vậy chỉ cần xác định $E^0(T)$, tức $\frac{dE^0}{dT}$ ta có thể tính được các đại lượng nhiệt động học liên quan đến phản ứng oxy hoá khử trong pin như: ΔH^0_f, ΔS^0_f, ΔG^0_f, K, ...

2.4. Chiều và cân bằng phản ứng oxy hoá khử

2.4.1. Hằng số cân bằng của phản ứng oxy hoá khử

Từ biểu thức sức điện động chuẩn $E^0 = \frac{\mathcal{A}^0}{nF}$, ta tính được hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa khử.

Vì $\mathcal{A}^0 = RT\ln K$, ta rút ra: $\ln K = \frac{nF}{RT}E^0 = \frac{nF}{RT}\left(\varepsilon^0_2 - \varepsilon^0_1\right) \rightarrow \lg K = \frac{n}{0,059}\left(\varepsilon^0_2 - \varepsilon^0_1\right)$. Vậy:

$$\boxed{K = 10^{\frac{nE^0}{0,059}} = 10^{\frac{n\left(\varepsilon^0_2 - \varepsilon^0_1\right)}{0,059}}}$$

Ở đây ε^0_2 hoặc $\varepsilon^0_{\mathrm{Ox}}$: thế khử chuẩn của cặp ứng với chất oxy hóa tham gia phản ứng.

ε^0_1 hoặc ε^0_{Kh} : thế khử chuẩn của cặp ứng với chất khử tham gia phản ứng.

2.4.2. Chiều của phản ứng oxy hoá khử

Xét biểu thức: $E = -\frac{\Delta G_f}{nF} = \frac{\mathcal{A}}{nF}$. Ta đã biết $\mathcal{A} > 0$ thì phản ứng xảy ra theo chiều thuận, $\mathcal{A} < 0$ thì phản ứng xảy ra theo chiều nghịch. Ta suy ra: E > 0, tức $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 > 0$ phản ứng xảy ra theo chiều thuận. Vậy tiêu chuẩn để phản ứng oxy hoá khử xảy ra là thế điện cực *cặp ứng với chất oxy hoá* ε_{Ox} phải lớn hơn thế điện cực của *cặp ứng với chất khử* ε_{Kh}:

$$\boxed{\varepsilon_{Ox} > \varepsilon_{Kh}}$$

3. ĐIỆN PHÂN

3.1. Các phản ứng hóa học xảy ra khi điện phân

Điện phân là quá trình *biến điện năng thành hóa năng* bằng cách thực hiện *phản ứng oxy hóa khử cưỡng bức* nhờ dòng điện. Tùy bản chất và trạng thái của chất tham gia điện phân cũng như bản chất điện cực mà phản ứng xảy ra khi điện phân rất khác nhau.

3.1.1. Điện phân chất điện ly nóng chảy

Quá trình này thường được sử dụng để điều chế các kim loại mạnh như kim loại kiềm, kiềm thổ các kim loại nhóm 3,...Trong chất điện ly nóng chảy có cation kim loại và anion gốc axit (Cl^-, AlO_3^{3-}, ...).

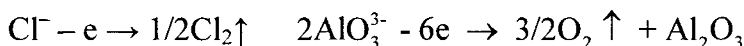
Ở catôt (cực âm): Thường sử dụng điện cực không tham gia phản ứng. Các cation kim loại bị khử thành kim loại nóng chảy.

Ví dụ: Khi điện phân NaCl, $MgCl_2$, Al_2O_3, $GaCl_3$:



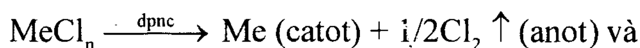
$Na^+ + e \rightarrow Na$ $\quad Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$ $\quad Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ $\quad Ga^{3+} + 3e \rightarrow Ga$

Ở anôt (cực dương): Có thể sử dụng anôt trơ hoặc anôt tham gia phản ứng để khử các sản phẩm khí không cần thiết ngăn cản quá trình điện phân. Ở đây anion bị oxy hóa thành các sản phẩm khí. Ví dụ:



$Cl^- - e \rightarrow 1/2Cl_2\uparrow$ $\quad 2AlO_3^{3-} - 6e \rightarrow 3/2O_2\uparrow + Al_2O_3$

Phản ứng điện phân nóng chảy tổng quát là:



$MeCl_n \xrightarrow{dpnc} Me\ (catot) + 1/2Cl_2\uparrow\ (anot)$ và



$Al_2O_3 \xrightarrow{dpnc} 2Al(catot) + 3/2O_2\uparrow\ (anot)$

3.1.2. Điện phân dung dịch nước

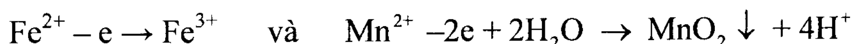
Khi điện phân dung dịch chất điện ly, ngoài chất điện ly có sự tham gia của nước. Ta chú ý mấy đặc điểm sau:

– Ở catôt: Quá trình khử các chất với thứ tự ưu tiên theo dãy thế khử chuẩn (nếu các chất ở điều kiện chuẩn), có nghĩa là thế khử càng cao thì khả năng khử dạng oxy hóa càng cao. Riêng đối với hydro ta thấy nồng độ H^+ trong dung dịch trung tính không phải nồng độ

chuẩn mà là 10^{-7}M. Vì nguyên nhân đó cộng thêm vấn đề quá thế (sẽ xét trong phần sau), thứ tự ưu tiên khử H^+ nằm giữa Al^{3+} và Zn^{2+}. Điều đó có nghĩa là người ta chỉ có thể điều chế được kim loại bằng phương pháp điện phân dung dịch các muối kim loại từ kẽm trở về sau, còn từ nhôm trở về trước chỉ có thể điều chế bằng phương pháp điện phân nóng chảy, vì khi đó trong dung dịch H^+ bị khử chứ không phải cation kim loại bị khử.

– Ở anôt: Quá trình oxy hóa theo thứ tự ưu tiên: anion gốc axit hữu cơ > anion halogen > OH^- > anion gốc oxoaxit (SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-},...).

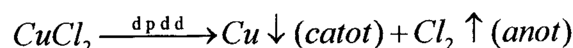
– Quá trình oxy hóa xảy ra ở anôt không phải chỉ với anion mà cả với cation trong những điều kiện thích hợp. Ví dụ:



$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \quad \text{và} \quad Mn^{2+} - 2e + 2H_2O \rightarrow MnO_2 \downarrow + 4H^+$$

Vì thế trong công nghệ làm sạch kim loại bằng phương pháp điện phân (Zn, Cu, Ag, Au,...) hoặc điều chế MnO_2 hoạt tính, người ta phải chú ý loại tạp chất sắt, nếu không luôn luôn có quá trình khử Fe^{3+} về Fe^{2+} ở catôt và sau đó lại oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} ở anôt, sẽ tiêu thụ điện năng một cách vô ích.

Sau đây là một số thí dụ điển hình về điện phân dung dịch nước dưới dạng phương trình phản ứng tổng quát:



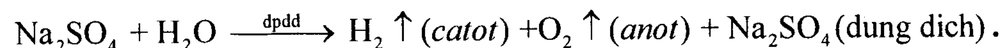
$$CuCl_2 \xrightarrow{dpdd} Cu \downarrow (catot) + Cl_2 \uparrow (anot)$$



$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{dpdd} 2Cu \downarrow (catot) + O_2 \uparrow (anot) + 2H_2SO_4 (dung\ dich)$$

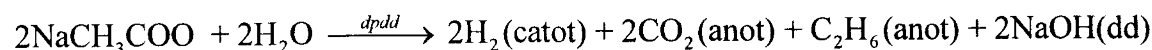


$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow[d/c\ tro]{dpdd,\ mang\ ngan} H_2 \uparrow (catot) + Cl_2 \uparrow (anot) + 2NaOH(\text{dung dich})$$

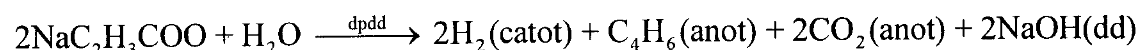


$$Na_2SO_4 + H_2O \xrightarrow{dpdd} H_2 \uparrow (catot) + O_2 \uparrow (anot) + Na_2SO_4(\text{dung dich}).$$

Ta thấy Na_2SO_4 không thay đổi nên thực ra ở đây chỉ có nước được điện phân mà thôi.



$$2NaCH_3COO + 2H_2O \xrightarrow{dpdd} 2H_2(\text{catot}) + 2CO_2(\text{anot}) + C_2H_6(\text{anot}) + 2NaOH(\text{dd})$$



$$2NaC_2H_3COO + H_2O \xrightarrow{dpdd} 2H_2(\text{catot}) + C_4H_6(\text{anot}) + 2CO_2(\text{anot}) + 2NaOH(\text{dd})$$

3.2. Định luật định lượng điện phân

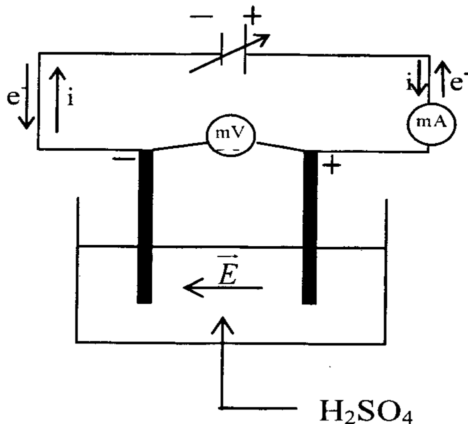
Giả sử ta tiến hành điện phân với cường độ dòng i (A) trong thời gian t (s). Quá trình đó làm giải phóng n mol chất (ở một trong hai cực) có khối lượng mol là M. Mỗi phân tử chất được giải phóng trao đổi Z điện tử với điện cực. Giả thiết hiệu suất sử dụng điện năng 100%. Vì điện lượng tiêu thụ từ dòng điện (it) bằng điện lượng mà chất giải phóng trao đổi ở điện cực (nZF), ta có phương trình liên hệ: $it = nZF$. Từ đó rút ra các công thức tính t (thời gian điện phân), n (số mol chất được giải phóng ở mỗi điện cực) và m (khối lượng chất được giải phóng) như sau:

$$t = \frac{nZF}{i}; \quad n = \frac{it}{ZF}; \quad m = \frac{Mit}{ZF}$$

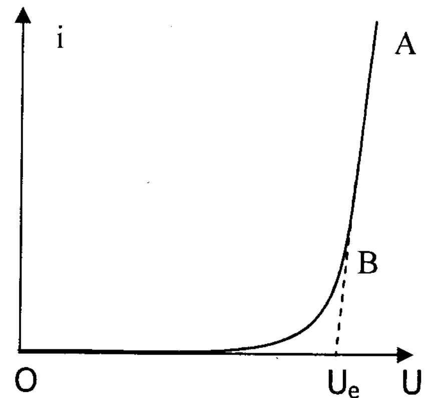
Tùy theo mục đích tinh toán, ta có thể sử dụng một trong các công thức trên.

3.3. Nghiên cứu thực nghiệm sự điện phân

Giả sử ta tiến hành điện phân dung dịch nước của axit sulfuric. Khi ta tiến hành thí nghiệm theo sơ đồ hình 11–9, nếu điện thế đặt vào hai cực (U) đạt đến một giá trị nào đó thì xảy ra *sự điện phân nước*: có sự oxy hoá ở anôt: $H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$ và sự khử ở catôt: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$



Hình 11–9



Hình 11–10: Đường cong i = f(U)

Nhờ thiết bị đó ta có thể vẽ sơ đồ đường cong i = f(U) (Hình 11–10). Ta nhận thấy, ban đầu khi tăng U, dòng i rất yếu cho đến điểm B, từ đó i tăng rất nhanh (đoạn BA).

Bằng cách ngoại suy từ đường AB ta được giá trị U_e. Đó là *thế điện phân (hoặc thế phân huỷ)*, tức giá trị thế tối thiểu cần phải đặt vào hai điện cực của bình điện phân để có thể thu được các sản phẩm điện phân (đoạn từ O đến B không thấy có bọt khí thoát ra). Thực nghiệm xác định được giá trị U_e đối với nước là 1,7–1,8 V.

3.4. Giải thích lý thuyết hiện tượng điện phân

3.4.1. Tính toán nhiệt động học

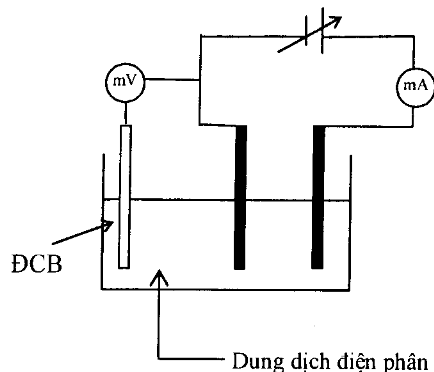
Ta có thể tính entanpi tự do ΔG_f của phản ứng điện phân: $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ theo biểu thức: $\Delta G_f = \mu(H_2) + \frac{1}{2}\mu(O_2) - \mu(H_2O)$. Vì hệ mở, hai khí tạo thành ở áp suất 1 atm, tức điều kiện chuẩn nên: $\Delta G_f = \Delta G_f^0$. Ở 25^0C $\Delta G_s^0(H_2O) = 237,2\ kJ.mol^{-1}$ suy ra U_{min} = 1,23 V. Có thể giải thích U_{min} bởi sự tạo thành pin có dòng ngược chiều với dòng điện điện phân. Pin này được tạo thành bởi các sản phẩm thoát ra ở điện cực: $U_{min} = \varepsilon^0_{O_2/H_2O} - \varepsilon^0_{H^+/H_2} = 1,23 - 0 = 1,23\ V$. Vì vậy phải đặt thế lớn hơn U_{min} sự điện phân mới xảy ra. Nhưng thực tế như trên đã thấy, thế phân huỷ của nước là 1,7–1,8 V, tức cao hơn U_{min} khoảng 0,5 V. Giá trị $\eta = U_e - U_{min}$ đó được gọi là *quá thế*.

3.4.2. Nghiên cứu đường cong i = f(V)

Để giải thích hiện tượng quá thế cũng như tìm điều kiện điện phân người ta thường nghiên cứu đường cong i = f(V). Với sự trợ giúp của thiết bị như hình 11–11, người ta đo

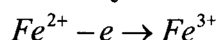
chênh lệch thế V giữa điện cực nghiên cứu (N) và điện cực so sánh (điện cực calomel bão hòa), V = V(N) – ε(ĐCB). Sơ đồ thiết bị này giống sơ đồ thiết bị trên chỉ thêm một điện cực so sánh. Từ các giá trị đo người ta xây dựng giản đồ i = f(V) với quy ước: i > 0 *dòng oxy hoá* (cực nghiên cứu mất e cho mạch ngoài) và i < 0 *dòng khử* (đây là dòng điện tử, ngược với quy ước của dòng vật lý).

Nghiên cứu các giản đồ thu được người ta thấy có hai trường hợp điển hình:

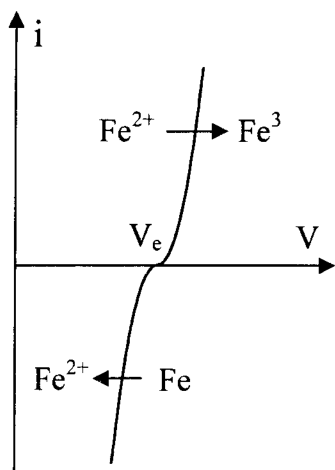


Hình 11–11: Nghiên cứu đường cong i = f(V)

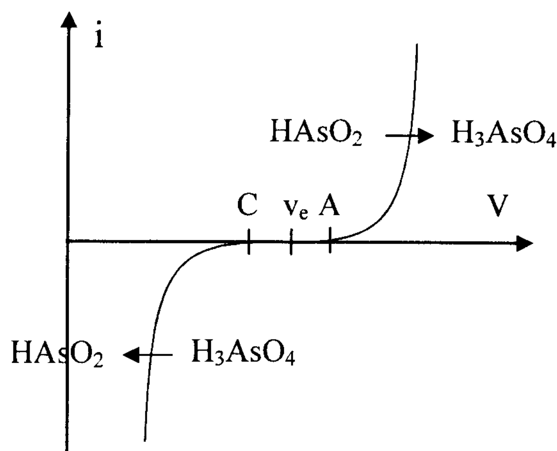
– Hệ biến đổi nhanh: Ví dụ trường hợp dung dịch nghiên cứu chứa Fe^{3+} và Fe^{2+} trong môi trường H_2SO_4 (Hình 11–12). Người ta thấy ở i = 0, V = V_e đối với cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}, V_e = 0,39 V, tức E = 0,39 + 0,25 = 0,64 V, là giá trị thế chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong môi trường axit sulfuric (có sự tạo phức). Nếu $V \neq V_e$ ta thấy $\frac{dI}{dV}$ lớn, i thay đổi rất nhanh theo V, vì thế người ta nói hệ này là *hệ biến đổi nhanh.*

V > V_e tốc độ oxy hoá thắng tốc độ khử:

$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$

V < V_e tốc độ khử thắng tốc độ oxy hoá $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$.

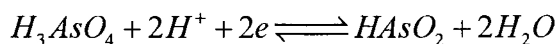


Hình 11–12: Hệ biến đổi nhanh



Hình 11–13: Hệ biến đổi chậm

– Hệ biến đổi chậm: Dung dịch điện ly chứa $HAsO_2$ và H_3AsO_4 (Hình 11–13). Ở đây có phản ứng oxy hoá khử:


$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$$

Đường cong i = f(V) của cặp này có các đặc điểm:

* $i \approx 0$ không phải ở một điểm mà cả một đoạn.

* Từ C đến A, ta thấy $\frac{dI}{dV}$ rất bé nên hệ được gọi là *hệ biến đổi chậm.*

* Cặp oxy hoá khử này có V_e = 0,56 V. Ta thu được:

+ Dòng oxy hoá anôt ứng với V > V_A. Giá trị $\eta_A = V_A - V_e$ được gọi là *quá thế anôt*, tức thế dư phải đặt vào điện cực so với thế cân bằng để có thể xảy ra sự oxy hoá trên anôt.

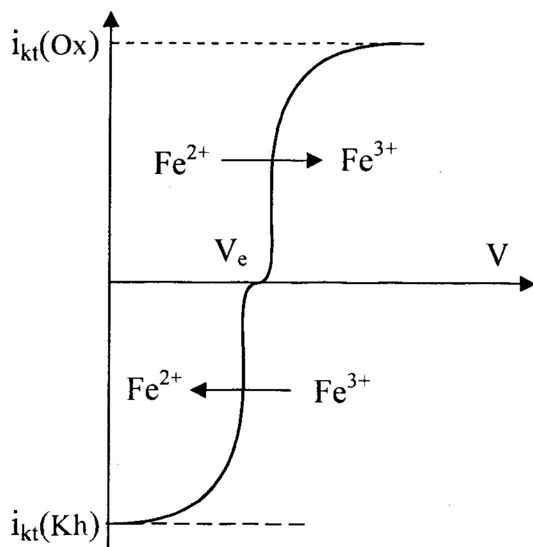
+ Dòng khử catôt ứng với V < V_c. Giá trị $\eta_C = V_C - V_e$ được gọi là *quá thế catôt.* $\eta_C < 0$

Quá thế phụ thuộc vào bản chất của cặp oxy hoá khử và bản chất của điện cực.

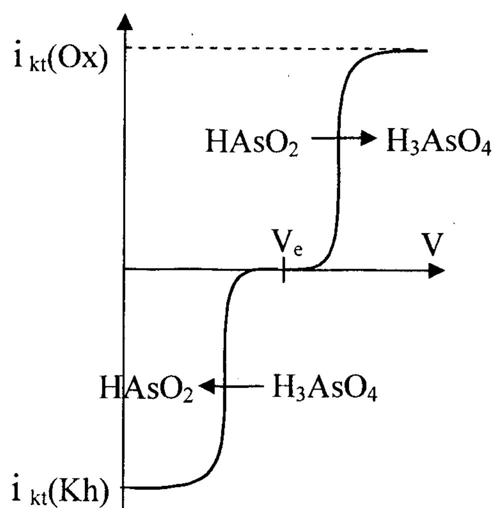
Ví dụ quá thế catôt của cặp H^+/H_2 đối với các điện cực khác nhau đã được xác định bằng thực nghiệm:

Kim loại	Pt đen	Pt mài bóng	Fe	Zn	Hg
η_C (V)	–0,01	–0,09	–0,40	–0,75	–1,04

– Dòng khuếch tán: Từ các giản đồ i = f(V) của các hệ biến đổi nhanh hoặc chậm nêu trên, người ta thấy đều xảy ra một hiện tượng là nếu tăng, hoặc giảm V quá xa V_e thì i đạt đến giá trị giới hạn, gọi là *dòng khuếch tán* (Hình 11–14 a, b).



Hình 11–14 a



Hình 11–14 b

Nguyên nhân là: ở điện thế đó tốc độ oxy hoá hoặc khử rất lớn, làm cho các ion gần điện cực phản ứng hết. Khi đó tốc độ phản ứng phụ thuộc sự khuếch tán, tức $i_{kt} = k_{Ox}\left[Fe^{2+}\right]$ hoặc $i_{kt} = k_{Kh}\left[Fe^{3+}\right]$ trong đó k_{Ox}, k_{Kh} là các hằng số đặc trưng cho hệ.

Lưu ý là nếu chất phản ứng là dung môi hoặc điện cực thì không có vấn đề vận chuyển chất phản ứng đến điện cực và do đó không có vấn đề dòng khuếch tán.

3.5. Ví dụ thực tiễn

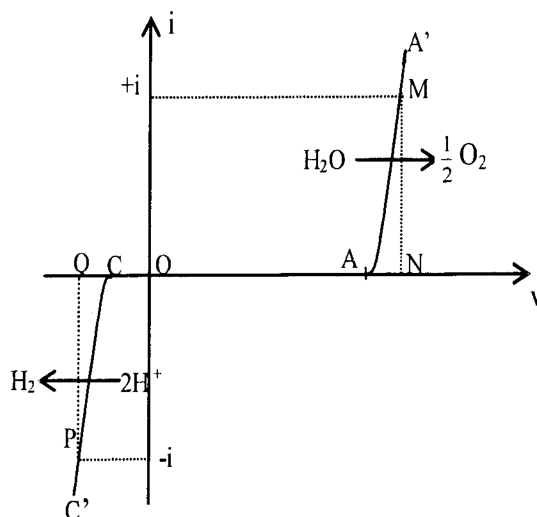
3.5.1. Điện phân nước

Khi tiến hành điện phân, dòng anôt và dòng catôt có giá trị tuyệt đối bằng nhau. Giả sử i là dòng điện phân. Từ giản đồ i = f(V) (Hình 11–15) ta xác định được thế anôt V_N và thế catôt V_Q. Ngoài ra còn phải tính đến sự sụt thế r.i do điện trở ohm của dung dịch. Cuối cùng để có dòng điện phân i, cần đặt thế:

$$U = V_N - V_Q + ri$$

Nếu thay giá trị thế điện cực Nernst và quá thế vào biểu thức, ta thu được biểu thức biểu diễn điều kiện điện phân là:

$$U = \varepsilon_A - \varepsilon_C + \eta_A - \eta_C + ri$$



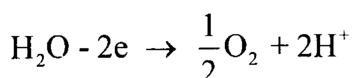
Hình 11–15: Điện phân nước

3.5.2. Điện phân $ZnSO_4$

Ví dụ điện phân dung dịch sulfat kẽm trong môi trường axit sulfuric để điều chế kẽm kim loại.

– Chọn điện cực:

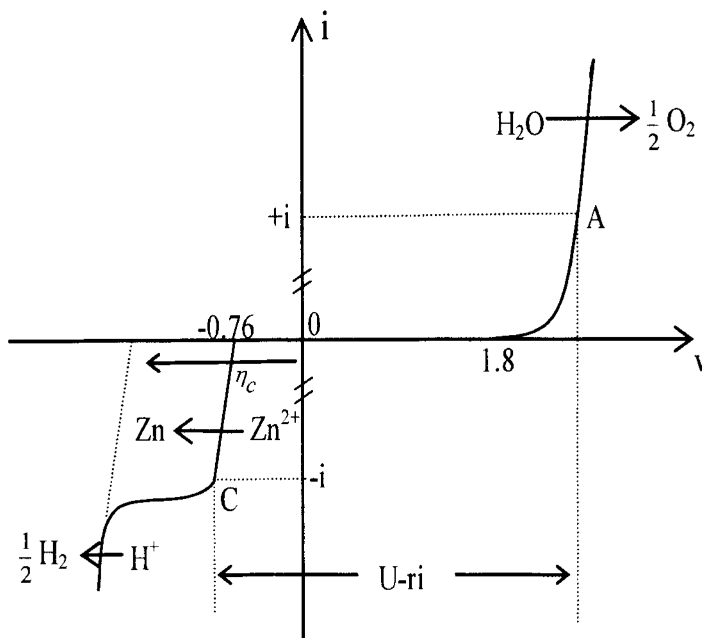
* *Chọn kim loại làm anôt*: Ở anôt xảy ra phản ứng oxy hoá nước:



$$H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$$

Việc chọn điện cực, trước hết phải tuân theo tiêu chuẩn giá thành vì thế không thể chọn Pt, mặc dầu nó rất ổn định trong môi trường axit. Chì (Pb) là kim loại thích hợp, mặc dầu quá thế anôt của chì 0,67 V, lớn hơn của Pt.

* *Chọn kim loại làm catôt*: Ở catôt, ta muốn chỉ xảy ra phản ứng khử Zn^{2+}. Thế khử chuẩn của Zn^{2+} là –0,76 V do đó V_C < –0,76 V, nhưng không gây ra sự khử H^+. Để thoả mãn điều đó, chúng ta cần xét đường cong i = f(V) (Hình 11–16), biểu diễn sự khử của hai ion đó. Ta thấy với catôt Pt, do quá thế



Hình 11–16: Giản đồ điện phân d² $ZnSO_4$

catôt bé (–0,1 V), phản ứng khử H^+ xảy ra trước Zn^{2+}. Vì thế cần chọn catôt có quá thế catôt lớn đối với H_2 để cho đường cong khử H^+ chuyển sang phía bên trái của đường cong khử Zn^{2+}, tức $\eta_C < -0,76\ V$. Cực Al thoả mãn điều đó. Khi bắt đầu điện phân, cực Al bị Zn bao phủ biến thành catôt Zn có quá thế catôt thích hợp với yêu cầu.

– Tiến hành điện phân: Trong thực tiễn người ta tiến hành điện phân dung dịch $ZnSO_4$ với catôt bằng nhôm và anôt bằng chì hợp kim hoá 1% Ag. Các cực này để cách nhau 2 cm. Điện thế đặt lên hai cực thay đổi từ 3,2–3,6 V. Mật độ dòng khoảng $4A.dm^{-2}$

Ta có thể chỉ ra tất cả các thông số khác nhau trên sơ đồ.

Ta thấy thế giữa hai cực không được tăng quá cao để tránh đạt đến dòng khuếch tán của Zn^{2+}, điều đó dẫn đến sự khử H^+.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ralph H Petrucci, William S Harwood, Geoff E Herring, Jeffry Madura, **General Chemistry: Principles and Modern Application & Basic Media Pack**, 9/E, 2006, University of British Columbia.
2. Raymond Chang, **General Chemistry**, 5/Ed. 2005.
3. Stephen K. Lower, Chemistry Virtual Textbook, Simon Fraser University (online)
4. Ахметов Н.С., **Общая и неорганическая химия**, Издательство: Высшая школа, 2005 г.
5. Gary L. Miessler, Donald A. Tarr, *St. Olaf College*, Northfield, Minesota, **Inorganic Chemistry**, 3/E , *St. Olaf College*, 2004
6. *Хаускрофт К., Констебл Э.*, **Современный курс общей химии**, В 2-х томах, 2002.
7. René Didier, Pierre Grecias, **Chimie general** , 6[e] edition, Lavoisier tec & doc, 1996.
8. **Microsoft Encarta Premium 2007** [OLD VERSION].
9. **Wikipedia**, the free encyclopedia (online).
10. Free online cours materials, MIT open courseware, Principles of Inorganic Chemistry II, Fall 2004.
11. John C. Kotz, Paul Treichel, **Chemistry & Chemical Reactivity**, 3rd Edition, published by Saunders College Publishing, Fort Worth, 1996, ISBN: 003001291 http://jchemed.chem.wisc.edu/jcesoft/CCA/CCA1/R1BOOKS/TD1R4260.HTM
12. Bảng hệ thống tuần hoàn động (online), Jefferson Lab, Science Education, http://education.jlab.org/itselemental/index.html
13. Visualization and Problem Solving for General Chemistry, http://www.chem.purdue.edu/gchelp/
14. Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding - Robert Mulliken's 1966 Nobel Lecture.
15. Lennard-Jones Paper of 1929 - Foundations of Molecular Orbital Theory.
16. Tanner's General Chemistry, http://www.tannerm.com/
17. General Chemistry courses for students, http://www.chem1.com/chemed/genchem.shtml
18. Chemistry Virtual Textbook http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html
19. Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley and Sons, 1999, pg 65 - 69, ISBN 0 471 98055.
20. Charles E. Ophardt, Virtual ChemBook, General Chemistry
21. Introduction to Molecular Orbital Theory - Imperial College London
22. Hopkins, **Metallic Glass: Material Of The Future?,** ScienceDaily (Mar. 30, 1998)
23. "Electronic and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes", L. Forró, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, R. Basca, N. H. Thomson, S. Garaj, L. Thien-Nga, R. Gaál,

A. Kulik, B. 24. Ruzicka, L. Degiorgi, A. Bachtold, C. Schönenberger, S. Pekker, K. Hernadi, Science and Application of Nanotubes, p297 (see ref14)

25. Jim Plambeck of the University of Alberta, Canada, Introductory University Chemistry Course 1,
26. S. Iijima, Nature, 354 56 (1991)
27. Quantum theory and the atom
    http://www.colorado.edu/physics/2000/index.pl?Type=TOC
28. James M. LoBue, Department of Chemistry Georgia Southern University jlobue@gasou.edu, Huckel Theory
29. Buchmann, Isidor (March 2006). BatteryUniversity.com: Charging lithium-ion batteries. Cadex Electronics Inc..
30. http://www.werbos.com/E/WhoKilledElecPJW.htm (which links to
    http://www.thunder-sky.com/home_en.asp)
31. MRS Website : Theme Article - Science and Applications of Mixed Conductors for Lithium Batteries
32. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry - WHITTINGHAM 192 (4244): 1126 - Science
33. Silberberg, M. 2006. *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 4th Ed. New York (NY): McGraw-Hill Education. p 935.
34. Technology Review: Higher-Capacity Lithium-Ion Batteries
35. K. Hardy and Brooks/Cole Publishing, general chemistry, copyright (C) 1998 James K. Hardy and the University of Akron.
36. http://www.humboldt.edu/~serc/animation.html, pin nhiên liệu
37. General and Introductory Chemistry ,/var/www/genchem/topicreview/index.php
38. Fred Senese of Frostberg State University, General Chemistry Online!
39. http://www.intute.ac.uk/sciences/reference/plambeck/chem1/ua101.html
40. Anne Marie Helmenstine, Periodic Properties of the Elements
    http://chemistry.about.com/od/periodictableelements/a/periodictrends.htm
41. [Amcryst] The online American Mineralogist Crystal Structure Database.
42. Proton exchange membrane fuel cell (PEM FC),
    http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell
43. Nguyễn Đình Chi, Cơ sở lý thuyết Hóa học, phần I Cấu Tạo Chất, Nhà xuất bản Giáo dục, 1990 (tái bản 2002).
44. Nguyễn Hạnh, Cơ sở lý thuyết Hóa học, Phần II, Nhà xuất bản Giáo dục, 1998.
45. Lê Mậu Quyền, Cơ sở lý thuyết Hóa học, Phần Bài Tập, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1999.
46. Lê Mậu Quyền, Hóa học vô cơ, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2000.
47. Hình ảnh các orbital, http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/4f/index.html
48. Martin S. Silberg Chemistry the Molecular Nature of Matter and Change, Third Editon, Mc.Graw Hill Higher Education, 2003

MỤC LỤC

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội

ĐT: 04. 38684569; 04. 22410605; 04. 22410608; Fax:04. 38684570

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc – Tổng biên tập: **PHÙNG LAN HƯƠNG**

Chịu trách nhiệm nội dung:

Tác giả: TS. NGUYỄN KHANH

Biên tập kỹ thuật: BAN BIÊN TẬP

Chế bản: TRẦN THỊ PHƯƠNG

Trình bày bìa: NGUYỄN ANH VŨ

In 700 cuốn khổ 19 × 27cm tại Công ty TNHH thương mại in Hải Anh

Giấy xác nhận đăng ký kế hoạch xuất bản số: 47 – 2010/CXB/614 – 01/BKHN, do Cục Xuất bản cấp ngày 8/1/2010.

In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2010.